ORSAY
SÉRIE A,
N° D'ORDRE
176

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES APPLIQUÉES

PAR

Jean-Claude DERIAN

PREMIÈRE THÈSE

Détermination expérimentale du facteur de rétrodiffusion en microanalyse par émission X

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 17 juin 1966 devant la Commission d'examen

MM. GUINIER — Président

CASTAING
PHILIBERT
MASSIGNON — Examinateurs

ORSAY
SÉRIE A,
N· D'ORDRE ·
176

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES APPLIQUÉES

PAR

Jean-Claude DERIAN

PREMIÈRE THÈSE

Détermination expérimentale du facteur de rétrodiffusion en microanalyse par émission X

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 17 juin 1966 devant la Commission d'examen

MM. GUINIER — Président

CASTAING, PHILIBERT, MASSIGNON — Examinateurs

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen

M. ZAMANSKY

Professeurs

MM.	BRELOT	T Analyse supérieure
	PRENANT	T anatomie et histologie comparée
	GRASSE	T évolution des êtres organisés
	PREVOST	T chimie organique
	WYART	T Minéralo.& cristallo
	TEISSIER	T zoologie
	MANGENOT	T biologie végé.(Orsay)
	AUGER	T physique quantique et relativité
	MONNIER	T physiologie générale
	PIVETEAU	T Paléontologie
	ROCARD	T physique ENS
	CARTAN	T mathématiques ENS
	LAFFITTE	T chimie générale
	N...	T géométrie supérieure
	COULOMB	T physique du globe
Mle	COUSIN	T biologie animale SPCN
MM.	CHRETIEN	T chimie minérale
	BOCQUET	T zoologie
	KASTLER	T physique ENS
	EPHRUSSI	T génétique
	RIVIERE	T géologie SPCN & sédiment.(Orsay)
	GAUTHERET	T biologie végétale PCB
	LUCAS R.	T recherches physiques
	THOMAS A.	T biologie cellulaire
	ARNULF	T optique appliquée
	MORAND	T physique enseignement
	SOLEILLET	T physique PCB
	FORTIER	T Mécanique exp.des fluides
	DRACH	T zoologie
	QUENEY	T météo.& dynamique atmos.
	GALLIEN	T embryologie
	EICHORN	T botanique
	DE CUGNAC	T biologie végétale SPCN
Mle	CAUCHOIS	T chimie physique
MM.	THELLIER	T physique du globe
	L'HERITIER	T biologie générale Orsay
	GRIVET	T radioélectricité Orsay
	PONCIN	T mécanique générale
	DU BREIL	T arith.& théorie des nombres
	QUELET	T chimie organique
	CAGNIARD	T géophysique appliquée
	CHAMPETIER	T chimie macromoléculaire
	CUVILLIER	T micropaléontologie
	JUNG	T géologie
	TRILLAT	T microscopie et diffrac. élec.
	WIEMANN	T chimie organ.& structu.
	JACQUINOT	T spectroscopie et physique céleste (Orsay)
	VASSY	T physique de l'atmosphère
	DESTOUCHES	T théorie physique
	AMIEL	T chimie générale
	HOCART	T minérall & cristal.
	J.P. MATHIEU	T physique optique
	COUTEAUX	T cytologie
	MAY	T zoologie
	CHOQUET	T théorie des fonctions et topologie
	FELDMANN	T biologie végétale marine
	GUINIER	T physique des solides (Orsay)
	JOST	T physiologie comparée
	FORTET	T calcul des probabilités et physique mathématiques
	SCHWARTZ	T Calcul dif.& Intégral
	CHOUARD	T physiologie végétale
	MALAVARD	T aviation (technique aéron.)
	NORMANT	T synthèse organique
	BENARD	T chimie minérale
	BUVAT	T botanique ENS
	DUGUE	T statistique mathématiques
	SOULAIRAC	T Psychophysiologie
	ULRICH	T Physiologie végé-appli.
	MARECHAL	T Optique théo.& appli.
	KIRRMANN	T théories chimiques
	CHADEFAUD	T botanique
Mle	LE BRETON	T Physio de la nutrition
MM.	LELONG	T appli de l'ana à la géom.
	DEVILLERS	T anatomie & histo.compa.
	EHRESMANN	T topologie algébrique
	FRANCON	T physique SPCN
	GLANGEAUD	T géogra, phys, géol.
	DODEMENT	T mathématiques MGR
	PISOT	T technique math.de la physi.
	ROCH	T géologie
	SCHATZMANN	T astrophysique
	TERMIER	T géologie générale
	ZAMANSKY	T mathématiques générales
	LENNUIER	T Physique MGP
	RIZET	T génétique Orsay
	ROUTHIER	T géologie appliquée
Mme	TONNELAT	T physique théorique
MM.	DIXMIER	T mathématiques MPC
	SOUCHAY	T chimie générale
	AIGRAIN	T électrotechn.généd.
	BRUSSET	T chimie systématique
M.	LEVY	T physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme	CHAIX	T chimie biologique
Mme	HUREL PY	T biologie végétale PCB
MM.	PANNETIER	T chimie générale
	BRUN	T mécanique des fluides I
	LEDERER	T chimie biologique (Orsay)
Mme	DUBREIL	T mathématiques (agréga)
Mme	LELONG	T math.II ENS
M.	BELLAIR	T géologie SPCN
MM.	COTTE	T physique électricité
	DUBOIS J.E.	T chimie organique
	LAMOTTE	T zoologie ENS
	MICHEL A.	T chimie minérale Orsay
	OLMER	T énergétique générale
	ROUAULT	T électricité (Orsay)
	GAUTHIER	T mécanique appliquée
	BARCHEWITZ	T chimie physique
	BROSSEL	T physique atomique
	BUSER	T physiologie comparée
	CAMUS	T physio.végé.
	CASTAING	T Physique II thermo.(Orsay)
	CURIEN	T minéralo.& cristal.
	MOYSE	T physio.végé.(Orsay)
Mme	CHARNIAUX-COTTON	T évolution des êtres organisés
MM.	POSSOMPES	T zoologie
	PULLMANN	T chimie quantique
	TEILLAC	T physique nuc.et radioactivité (Orsay)
	TONNELAT	T bio.physico.chim.(Orsay)
	VILLE	T économétrie
	WILLEMART	T chimie PCB
	DODE	T chimie (Orsay)
	FREYMANN	T recherches physiques
	GUINOCHET	T biolo.végé.SPCN (Orsay
	ROLLET	T chimie minérale
Mle	JOSIEN	T chimie SPCN
MM.	CHEVALLEY	T géométrie algébrique et théorie des groupes
	ARNOULT	T électronique Orsay
	CHAPELLE	T physique I (Orsay)
	DELANGE	T mathématiques I (Orsay)
	DENY	T mathé.géné.(Orsay)
	GERMAIN	T mécanique théorique des fluides
	LUCAS	T géologie
	ALLARD	T chimie physique
	BERTHELOT	T physique des particules fondamentales (Orsay)
	BRICARD	T météor.et physique de l'atmosphère
Mme	ALBE FESSARD	T psycho.physio.
MM.	FRIEDEL	T physique des solides (Orsay)
	JULIA	T Etudes des moléculaires complexes
	LENDER	T biologie animale SPCN Orsay
	MAGAT	T physico-chimie des radio-éléments
Mle	QUINTIN	T électrochimie
MM.	MONOD	T chimie du métabolisme
	BENOIT	T physio.animale Orsay
	DE POSSEL	T analyse numérique
	CHARLOT	T chimie analytique
	LEMEE	T écologie végétale Orsay
	GUERIN	T chimie MPC Orsay
	CHATELET	T chimie PCB
	JEAN	T physio.nucléaire Orsay
	MATTLER	T physique SPCN
	BERGERARD	T zoologie Orsay
	BERTEIN	T électronique Orsay
	BOUISSIERES	T radiochimie
Mme	COUTURE	T thermo.et méca.physique
MM.	ELLEMBERGER	T géologie des grandes régions du globe (Orsay)
	FRANC	T biologie animale PCB
	SCHNELL	botanique tropicale
	STLKOWSKI	T physiologie végétale
	ACHER	T chimie biologique
	BAUDOIN	T biologie animale PCB
	BEAUMONT	biologie animale SPCN
	BLAMONT	géophysique ionosphère
	BOUREAU	T botanique
	CURIE D.	physique MGP
	DURAND DELGA	T géologie
	FREON	T chimie organique Orsay
	HELLER	T physiologie végétale
	TORTRAT	T calcul des probabilités
	CAILLEUX	T géologie SPCN
	MAGNAN	physique électricité
	DAUDEL	T mécanique ondulatoire appli. à la chimie théo.& à la phy.nucléaire
Mle	FOURCROY	biologie végétale SPCN
Mme	CHOQUET BRUHAT	mécanique analytique et méca.céleste
Mle	VEIL	T physiologie générale
MM.	LWOFF	T micobiologie
	SIESTRUNCK	T Méca.phys.& experimentale
	LACOMBE	T métallurgie des métaux nucléaires (Orsay)
	BROCHARD	T physique PCB (Orsay)
	CABANNES	T mécanique générale
	LESIEUR	T math.I (Orsay)
	MAZET	T méca.géné.(Orsay)
	CAIRE	géogra.physique et géo dynami
	COMOLET	méca.des fluides
	CORABOEUF	T physio.animale (Orsay)
	DELLOUE	T physique de l'exosphère
	GORENFLOT	botanique II (Orsay)
	HOUILLON	biologie animale PCB
	JULLIEN J.	chimie SPCN (Orsay)
	MALGRANGE	T technique mathé.de la phys.Ors.
	OLIVIER	Antropologie
	NOZERAN	T botanique II (Orsay)
	BLANC-LAPIERRE	T physique ENS (Orsay)
	CHEVAUGEON	T botanique (Orsay)
	KAHANE	T mathématiques (Orsay)
	SAMUEL	T math ENS féminines
	KOURGANOFF	T astronomie (Orsay)
	THIRY	T méca.céleste
	ABELES	physique SPCN
	AMAT	T physique PCB
	AUBOIN	T géologie
Mme	BENOIT-GUEUTAL	T physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
MM.	BOUGIS	Biologie marine Villefranche/mer
	BRUHAT	T math.MPC
	BRUNN	T géologie historique Orsay
	CHABBAL	T physique MGP (Orsay)
	DEHEUVELS	T math.propé.
	D'ESPAGNAT	T physique théorique (Orsay)
	FURON	T géologie SPCN
Mme	GANS	T génétique
MM.	GENEVES	biologie végétale PCB
	GUILBERT	physique CUS Orléans
	HUPE	T pétrographie
	HOLLANDE	T biolo.géné.
	LIONS	T analyse numérique
	MAITTE	T chimie PCB
	MEYER	physique propé.
	NICOLAS	géologie appliquée
	PANIGEL	biologie générale
	RAVIER	pétrographie
	ROSEAU	T méca.théorique des fluides
	ROUBINE	électronique
	SILBER	T chimie PCB
	UEBERSFELD	T électronique
	YVON	T théories physiques
	HERVE	T mathématiques
	NERON	T math. MPC (Orsay)
Mme	PECKER WIMEL	T astrophysique
MM.	BALKANSKY	physique MPC
	LE CORRE	T électricité
	DELCROIX	T physique théorique (Orsay)
	GOURDIN	physique théorique (Orsay) des hautes énergie
	LEHMANN	T phys.exp.des hautes énergies
	NATAF	T physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
	ECHALIER	biologie animale PCB
	BARRAUD	physiolo.cellulaire
	LIORET	physiologie végé.Orsay
	DARS	géologie structurale & géolo.appli.
	CAMEFORT	T botanique (agrégation)
	VICHNIEWSKY	T mécanique industrielle
	BLAQUIERE	électronique (Orsay)
	ARNOUS	T physique théorique
	TATIBOUET	chimie (CSU Orléans)
	MALLIAVIN	T math. propé. (Orsay)
	GAUDEMAR	chimie propé.
	PEREZ Y JORBA	physique Exp.des Hautes énergies (Orsay)
	DAVID	T chimie (agrégation Orsay)
	BROUSSE	T mécanique théorique
	ROSCH	T astronomie
	GUY	T physique expérimentale
	LAZARD	math MPC
	MOREL Pierre	physique MPC
	ARSAC	programmation
	LEFEBVRE	chimie MPC
	CHAPEVILLE	biochimie
	BENOIT	physique CPEM
	RIO	chimie CPEM
	JAUZEIN	géologie ENS
	PREVOST Georges	BV CPEM
	FAVARD P.	BA CPEM
	VILKAS	chimie CPEM
Mle	FICINI	chimie CPEM
MM.	LEQUEUX	astronomie
	COHEN	physique MPC
	TAVERNIER	physique CPEM
Mme	ROIZEN	physique CPEM
MM.	DURAND M.	BA SPCN
	PASCAUD	physiologie
Mme	PETIT	BA CPEM
MM.	BROUSSE	géologie orsay
	CAGNIAC	physique agrégation Orsay
	LEBERRE	zoologie (Orsay)
	SCHEFFER	microbiologie (Orsay)
	de GENNES	physique des solides (Orsay)
	RIOU	physique nuclé.exp.Orsay
	CLAUSER	chimie biolo.Orsay
	CHEVALIER	physio.animale Orsay
	JANCOVICI	physique atomique Orsay
	FALK-VAIRANT	physique nucléaire Orsay
	FETIZON	chimie propé. Orsay
	CERF	mathématiques Orsay
	LURCAT	physique
	RIGAUDY	chimie S.P.C.N.
	SIGWALT	chimie S.P.C.N.
	FOURNET	électricité générale
	COLLONGUES	chimie C.P.E.N.
	DUBERT	biochimie
	LAVOREL	biologie physico-chimique
	MOREL F.	physiologie comparée
	TALBOT	génétique chimique
Mme	NOUGAREDE	botanique
MM.	FRANCOIS	zoologie
	IVANOFF	océanographie physique
	CADIOT	chimie organique
	BARUCH	physique propédeutique
	NOZIERES	physique générale
	BOK	physique propédeutique
	SLONIMSKI	génétique
	KRASNER	T mathématiques
	BENZECRI	T statistiques
	VINH MAU	physique M.G.P.
	DUQUESNES	physique C.P.EM.
	SCHUTZENBERGER	programmation
	TREMILLON	chimie MPC
	FAVARD	chimie MPC
	BUVET	chimie CPEM
	AUTHIER	physique MPC
	PICINBONO	T physique CPEM
	BONNEFILLE	électrotechnique
Mme	PUISEUX DAO	biologie végétale

le secrétaire général

R. POULAIN

SOMMAIRE

Pages

INTRODUCTION 7

PREMIERE PARTIE : RAPPEL DE CERTAINS RESULTATS THEORIQUES ET EXPERIMENTAUX CONCERNANT LA RETRODIFFUSION 9

I - Caractéristiques des électrons rétrodiffusés 11
II - Incidence de la rétrodiffusion sur l'émission X 14

DEUXIEME PARTIE : DETERMINATION EXPERIMENTALE DE LA PERTE D'INTENSITE X DUE AUX ELECTRONS RETRODIFFUSES 17

Chapitre I - La méthode expérimentale 19

I - Principe 19
II - Réalisation 20
III - Mesures 32
IV - Résultats 34
V - Précision des mesures 35

Chapitre II - Calculs de corrections et résultats corrigés 43

I - Correction de fluorescence 43
II - Correction secondaire d'absorption 47
III - Résultats corrigés 51

TROISIEME PARTIE : ETUDE COMPAREE DES DIFFERENTES METHODES DE DETERMINATION DU FACTEUR DE RETRODIFFUSION 59

I - Exposé des différentes méthodes de calcul. Comparaison avec les résultats expérimentaux 62
II - Conclusion 75

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Le sujet de ce travail m'a été proposé par Monsieur le Professeur CASTAING. Tout au long de cette étude il m'a constamment guidé et encouragé de ses précieux conseils ; qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Messieurs C. FREJACQUES et D. MASSIGNON pour m'avoir accordé la possibilité de réaliser ce travail dans les laboratoires du Département de Physico-Chimie, au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay.

Mes remerciements vont tout particulièrement à Madame P. CHARPIN, pour l'intérêt constant qu'elle a bien voulu porter à mon travail. Celui-ci a été grandement facilité par la fructueuse collaboration de Monsieur J. HENOC ; je lui en suis particulièrement reconnaissant.

Je remercie Monsieur le Professeur NOMARSKY, pour l'aide précieuse qu'il a bien voulu m'apporter lors de la mise au point des montages expérimentaux, ainsi que Monsieur G. MARTIN, pour son active participation à leur réalisation.

Je ne saurais oublier mes camarades de laboratoire qui, au cours de nombreuses discussions m'ont fait bénéficier de leurs critiques et de leurs suggestions.

Je tiens à remercier Monsieur J. PHILIBERT qui a bien voulu accepter de faire partie de la Commission d'Examen. J'exprime à Monsieur le Professeur GUINIER, qui m'a accordé l'honneur de présider cette Commission, ma respectueuse gratitude.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544324_0026

INTRODUCTION

La première théorie de l'émission X dans les conditions particulières de la microanalyse a été élaborée dès 1950 par Castaing : la concentration C_A d'un élément A dans un composé donné, est obtenue par comparaison de l'intensité I_A d'une raie caractéristiques de l'élément A dans l'échantillon, à l'intensité $I_{(A)}$ de la même radiation émise par l'élément A pur dans les mêmes conditions.

La théorie prévoit (loi de première approximation) une variation linéaire de l'intensité X émise avec la concentration,

$$\frac{I_A}{I_{(A)}} = C_A$$

Cette linéarité repose sur l'hypothèse que des masses égales de section unité de différents éléments ont sensiblement le même pouvoir de ralentissement pour des électrons de même énergie ; elle suppose corrigées des phénomènes d'absorption et de fluorescence les intensités mesurées.

La théorie fait intervenir directement l'interaction des électrons avec la matière. Globalement, cette interaction se ramène :

- d'une part, à une diffusion progressive des électrons au sein de la cible, accompagnée de pertes d'énergie soit discrètes (ionisations en couche profonde), soit quasi-continues (ralentissement).

- d'autre part, à une rétrodiffusion de ceux des électrons incidents qui, à la suite de collisions multiples ou d'un choc unique à forte déviation, quittent la cible avec une fraction notable de leur énergie initiale.

Lorsqu'on s'intéresse au rapport des intensités caractéristiques, on constate que les deux phénomènes associés à l'émission X, ralentissement et rétrodiffusion, se compensent partiellement, d'autant mieux que les éléments en présence dans l'échantillon sont de nombres atomiques plus voisins. En effet, le rapport des intensités observées s'écarte d'autant plus de la concentration vraie que les éléments sont plus éloignés l'un de l'autre dans la classification périodique.

Cet effet de "différence de nombre atomique", mis très tôt en évidence (Castaing 1960, Poole 1962), a été généralement traité comme une correction à apporter à la mesure de l'intensité de la raie caractéristique. Cette intensité, sous certaines conditions - séparation des variables énergie E, et nombre atomique Z, dans l'expression du facteur de ralentissement S - peut se mettre sous la forme :

$$I_{(A)} = \frac{R_A}{S_A} \int f(E, E_i)\, dE$$

où $(1 - R_A)$ désigne le facteur de rétrodiffusion, c'est-à-dire la perte relative d'intensité due aux électrons rétrodiffusés.

Une expression analogue définit l'intensité I_A émise par un échantillon AB, et la concentration C_A dans l'échantillon se déduit alors de la relation, dite de seconde approximation :

$$\frac{I_A}{I_{(A)}} = k_A = C_A \frac{(S/R)_{\text{témoin}}}{(S/R)_{\text{échantillon}}}$$

Ainsi, une estimation des facteurs de ralentissement et de rétrodiffusion est nécessaire afin de déterminer l'écart à la simple loi de proportionnalité.

Diverses méthodes ont été proposées dans ce but. Les unes tiennent compte de la rétrodiffusion de façon implicite par le choix d'un "modèle" de diffusion, les autres utilisent le calcul ou l'estimation du facteur R lui-même. En raison de la divergence des résultats obtenus, la mesure directe de l'ordre de grandeur d'au moins l'un des facteurs paraît cependant indispensable.

Nous avons effectué une série de mesures afin de déterminer expérimentalement le facteur de rétrodiffusion. Cette détermination nous a permis de vérifier ou d'infirmer la validité de certaines hypothèses concernant la rétrodiffusion en tant que phénomène perturbateur de l'émission X.

PREMIÈRE PARTIE

RAPPEL DE CERTAINS RÉSULTATS THÉORIQUES ET EXPÉRIMENTAUX CONCERNANT LA RÉTRODIFFUSION

I - CARACTERISTIQUES DES ELECTRONS RETRODIFFUSES -

a) Lorsqu'une cible est bombardée par un faisceau d'électrons un certain nombre d'entre eux peuvent s'échapper en conservant une fraction notable de leur énergie : ce sont les électrons rétrodiffusés ; ils quittent la cible sans y avoir provoqué toutes les ionisations permises par leur énergie initiale. Il convient toutefois de les distinguer des électrons secondaires émis par l'anticathode elle-même, et qui apparaissent à la suite de collisions entre électrons primaires et électrons du réseau ; ces derniers ont une énergie cinétique faible, et on fixe conventionnellement à 50 eV la limite entre électrons secondaires et rétrodiffusés.

Deux processus distincts peuvent conduire à une déviation suffisante de la trajectoire initiale de l'électron pour amener sa rétrodiffusion ; ce sont d'une part les chocs "à grand angle de déviation", provenant de l'interaction d'un électron incident avec le champ coulombien d'un noyau, et obéissant à la formule de diffusion élastique de Rutherford ; d'autre part les déviations successives de faible amplitude imposées à l'électron incident par le cortège électronique des atomes, et qui constituent le processus de diffusion multiple.

Différentes estimations théoriques des contributions à la rétrodiffusion de ces deux processus ont été proposées. La théorie de la rétrodiffusion par choc simple à grand angle a été développée par Bothe (1949) et Everhart (1960) ; la méthode semi-empirique de Bothe (1949), précisée par Meister (1958), et qui a permis de déterminer la contribution de la diffusion multiple à la rétrodiffusion ; le "modèle" d'Archard (1961) dérivé de l'équation de Bethe, Rose et Smith (1938), qui tente de concilier les deux points de vue. Néanmoins aucune théorie satisfaisante ne permet la synthèse des deux processus et les résultats les plus contradictoires ont été publiés sur leur importance respective.

Des mesures récentes sur les lames minces [(Kanter (1964), Cosslett et Thomas (1965)], ont toutefois permis de préciser les rôles respectifs des couches superficielles du matériau qui interviennent surtout par l'intermédiaire des chocs élastiques à grand angle, et des couches profondes, où prévaut le processus de diffusion multiple : aux énergies moyennes (5 - 25 keV) leur importance serait à peu près égale pour des éléments de nombre atomique moyen ou élevé, la diffusion multiple l'emportant pour les éléments légers.

b) Le coefficient de rétrodiffusion η, rapport du nombre d'électrons rétrodiffusés au nombre d'électrons incidents, a été étudié par de nombreux auteurs. La plupart des mesures ont été effectuées à basse énergie [Palluel (1947), Sternglass (1954)], mais certaines d'entre elles se rapportent aux énergies moyennes [Sternglass et Holliday (1957), Kanter (1957), Philibert et Weinryb (1962)].

Elles mettent en évidence la croissance du coefficient de rétrodiffusion en fonction du nombre atomique de la cible (figure 1). La courbe, sensiblement linéaire pour les éléments légers, où elle est de la forme $\eta = \frac{Z}{100}$, s'amortit à partir de $Z = 30$.

Les mêmes auteurs ont constaté que η varie peu en fonction de l'énergie des électrons incidents : on peut même considérer, dans le domaine des énergies utilisées en microanalyse, que la proportion d'électrons rétrodiffusés pour un élément donné, est pratiquement indépendante de l'énergie des électrons incidents.

c) La distribution énergétique des électrons rétrodiffusés semble également peu affectée par

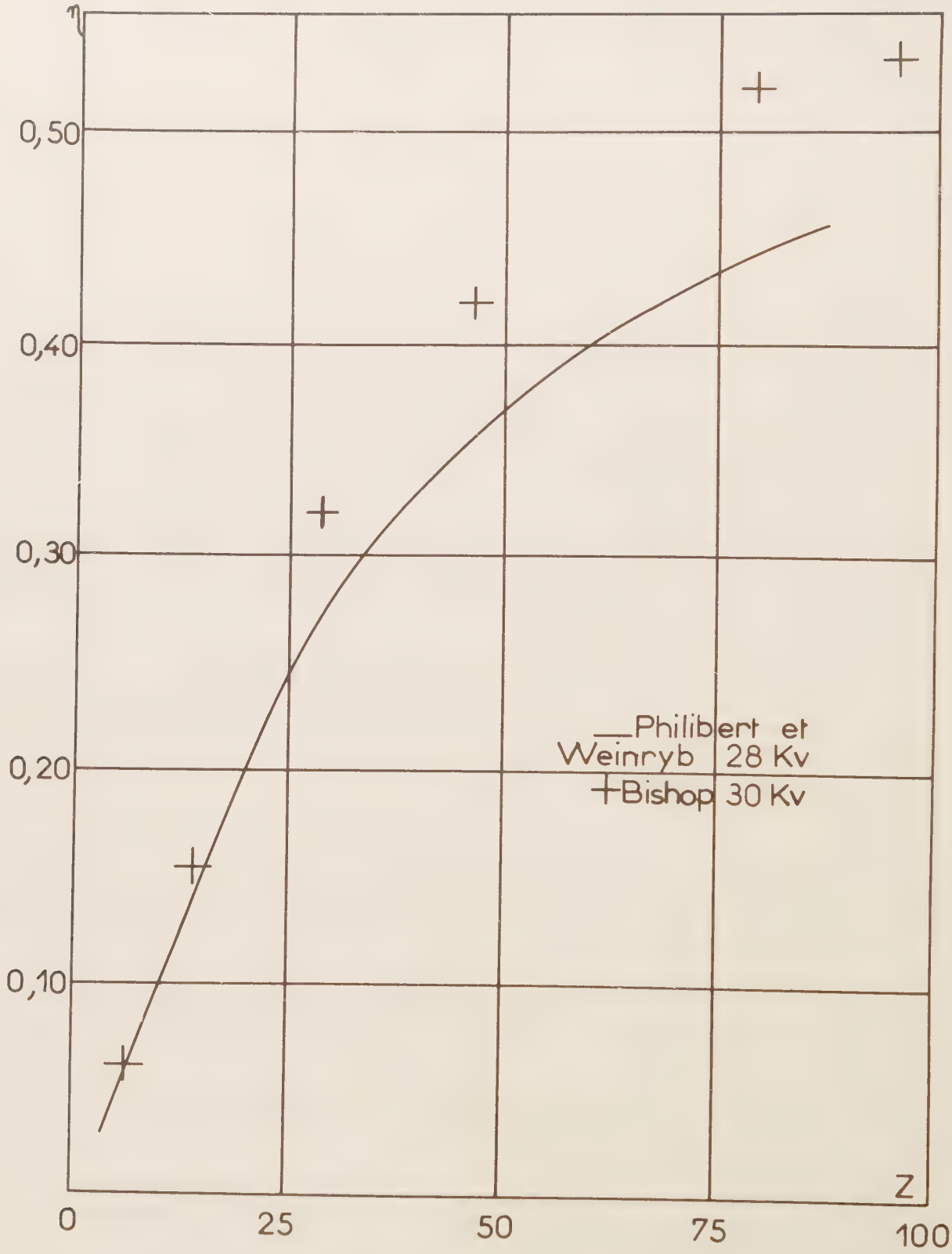


Figure 1 - Variation du coefficient de rétrodiffusion en fonction du nombre atomique.

les variations d'énergie des électrons incidents ; des mesures effectuées par divers auteurs [Brand (1936), Kulenkampff et Spyra (1954), Kanter (1957)], s'accordent sur ce point.

D'autre part :

1/ si l'allure des distributions obtenues est sensiblement la même (figure 2), l'accord reste qualitatif en raison de la grande imprécision des mesures, en particulier dans le domaine des faibles pertes d'énergie ;

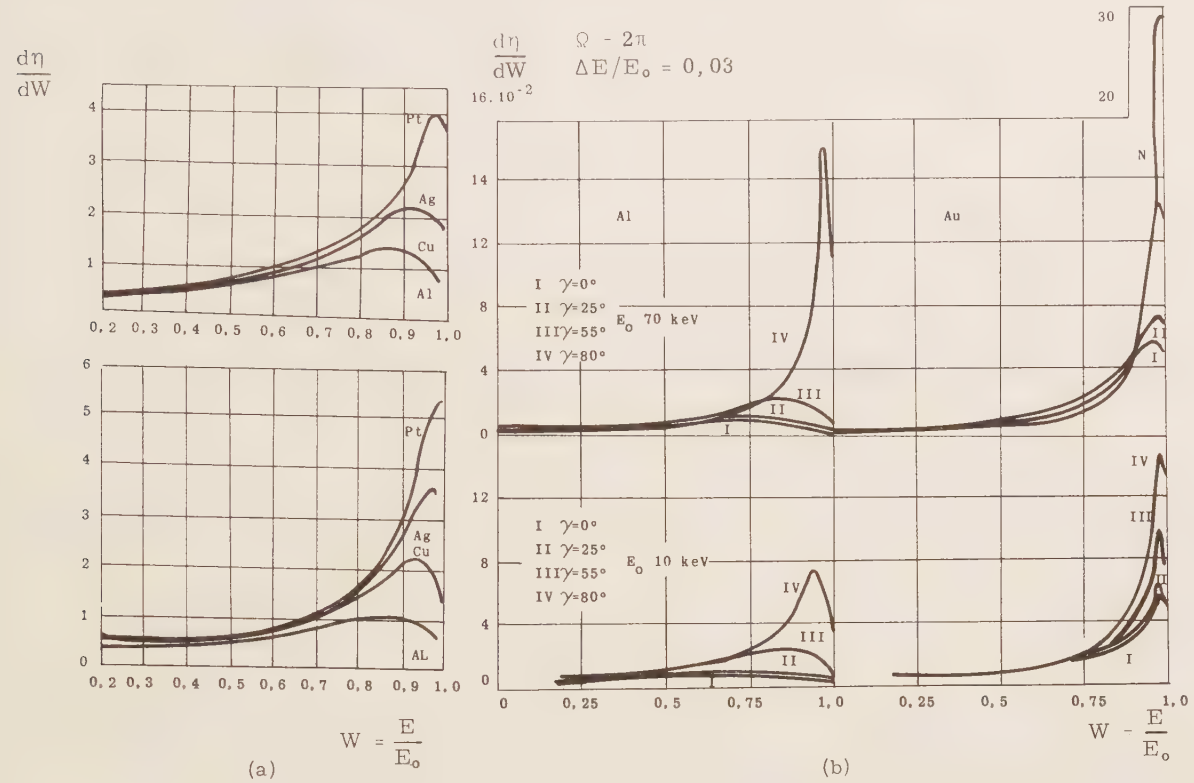


Figure 2 - Courbes de distribution énergétique des électrons rétrodiffusés.
a) Energies primaires 20-40 KV Angle d'incidence 0° Kulenkampf et Spyra
b) Energies primaires 10 à 70 KV Angles d'incidence 0,25, 55, 85° Kanter.

2/ aucun des auteurs ne conclut avec certitude à l'existence d'électrons rétrodiffusés sans perte d'énergie ;

3/ l'allure de ces courbes, caractérisées par un maximum en énergie E_W change sensiblement avec la nature de l'élément bombardé : on constate un déplacement de E_W vers les fortes énergies quand croît le nombre atomique (figure 2).

Par ailleurs, les électrons rétrodiffusés peuvent être aussi caractérisés par leur perte d'énergie moyenne ΔE_m qui varie en sens inverse du nombre atomique. Dans le domaine des énergies intermédiaires, on a selon Sternglass (1954) :

$$\frac{\Delta E_m}{E_o} = 0,45 + 2.10^{-3} Z \qquad (2)$$

d) Il est également utile de connaître la répartition des électrons rétrodiffusés en fonction de leur angle d'émergence ; cette distribution spatiale a été étudiée par plusieurs auteurs [Kulenkampff et Ruttiger (1954), Kanter (1957 et 1964)] en fonction du nombre atomique et de l'angle d'incidence du faisceau. Pour une incidence normale, elle obéit très grossièrement a une loi en cosinus (figure 3), qui correspond au processus de diffusion multiple ; cette loi est d'autant moins bien suivie que la fraction rétrodiffusée élastiquement est plus importante.

Néanmoins ces déterminations expérimentales sont assez peu précises et elles fournissent seulement l'allure générale de la distribution.

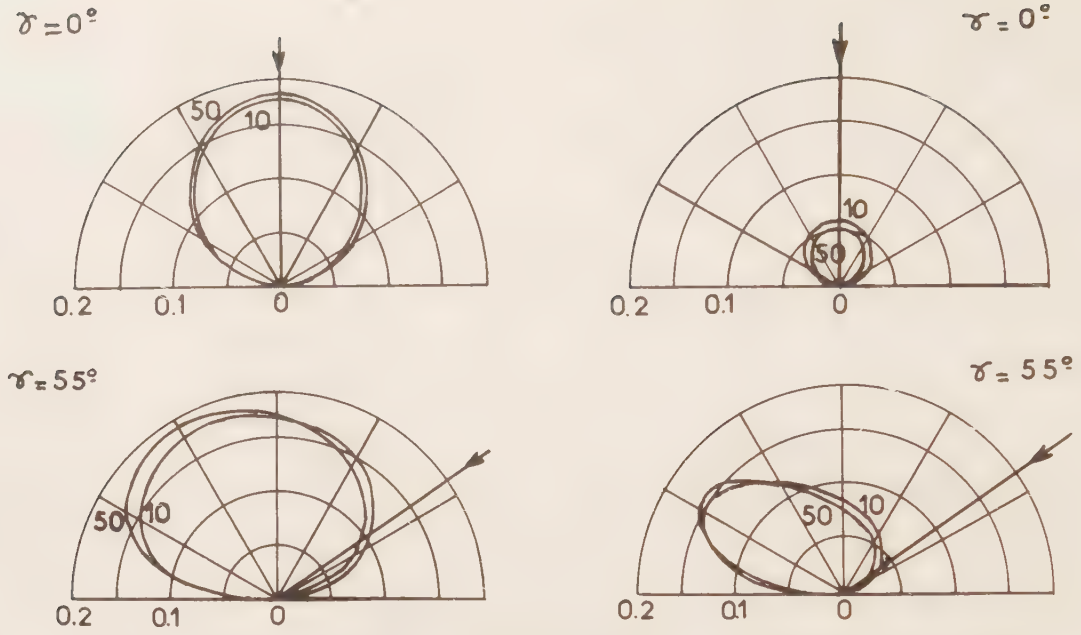


Figure 3 - Courbes de distribution spatiale des électrons rétrodiffusés, selon Kanter.
1/ Or. 10 & 50 KV. 2/ Aluminium. 10 & 50 KV.

Les caractéristiques énergétiques et spatiales des électrons rétrodiffusés étant ainsi précisées, il est maintenant possible d'examiner la nature et l'importance de la perturbation qu'ils entraînent sur l'émission X caractéristique.

II - INCIDENCE DE LA RETRODIFFUSION SUR L'EMISSION X -

Un échantillon constitué d'un élément A pur, est bombardé par un faisceau d'électrons d'énergie E_o ; soit $I_{(A)}$ l'intensité caractéristique de la raie Kα de cet élément. Une fraction des électrons incidents est rétrodiffusée, et ceux des électrons quittant la cible avec une énergie E' supérieure au seuil d'excitation K du matériau sont perdus pour l'ionisation (figure 4).

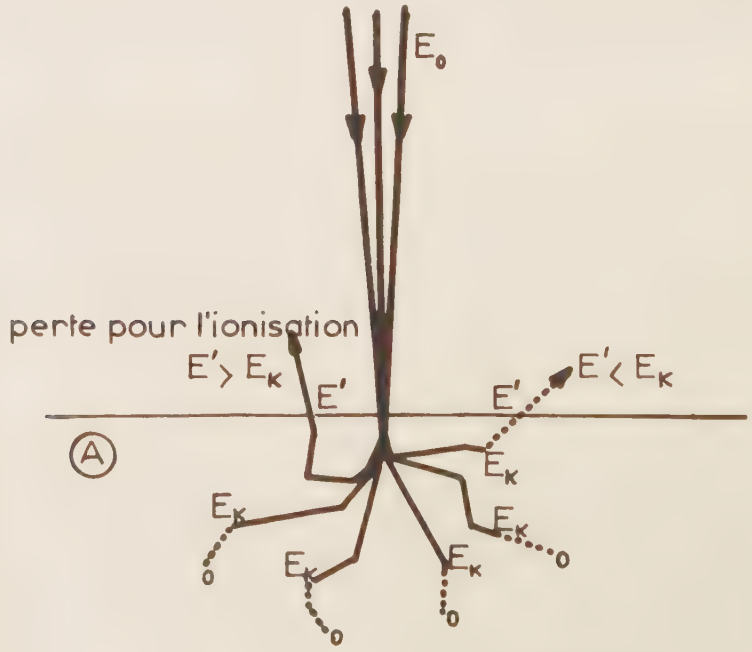


Figure 4 - Energie perdue par rétrodiffusion.

Si ces derniers étaient restés dans l'échantillon, ils auraient subi comme les autres électrons du faisceau, le processus de diffusion, perdant leur énergie par ralentissement d'une part, par ionisation d'autre part.

Supposons que ces électrons demeurent dans la cible, seule une fraction de l'énergie disponible E' contribue à l'excitation de la radiation Kα. Cette fraction dépend de l'importance relative des sections efficaces de freinage et d'ionisation K dans le matériau, du rendement quantique d'émission de la série K et du poids de la raie Kα dans la série.

La section efficace d'ionisation $Q_A(E)$ est une fonction complexe du taux d'excitation U. Diverses expressions en ont été proposées. Pour le niveau K la formule de Bethe conduit à :

$$Q_A^K(E) \quad E_k^2 = \frac{a}{U} \log bU \tag{3}$$

Ainsi la perte d'intensité X due aux électrons rétrodiffusés dépend doublement de la nature de la cible :

1/ par le nombre et les caractéristiques énergétiques des électrons rétrodiffusés,

2/ par la valeur du rendement énergétique "électron-photon" dans l'échantillon.

Nous verrons comment certaines approximations ont permis de séparer ces facteurs afin de calculer la contribution à l'émission X des électrons rétrodiffusés. Nous avons préféré en effectuer une détermination globale directe grâce à un montage expérimental approprié.

DEUXIÈME PARTIE

DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DE LA PERTE D'INTENSITÉ X DUE AUX ÉLECTRONS RÉTRODIFFUSÉS

CHAPITRE I

LA MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

I - PRINCIPE -

Nous avons effectué une série de mesures, afin de déterminer directement la perte d'intensité X caractéristique due aux électrons rétrodiffusés, en fonction du taux d'excitation et du nombre atomique de la cible.

La méthode de mesure est fondée sur la récupération des électrons rétrodiffusés, qui les fait participer à l'émission X jusqu'à épuisement de leur énergie.

Le montage expérimental se compose d'un dispositif de capture des électrons rétrodiffusés, associé à un spectrographe à caractéristiques particulières.

Le dispositif de capture (figure 5) est constitué d'une lame de même nature que la cible, placée à quelques dizaines de microns de celle-ci et percée d'un trou pour le passage du faisceau incident : les électrons rétrodiffusés sont interceptés successivement par la lame et la cible, y perdant progressivement leur énergie.

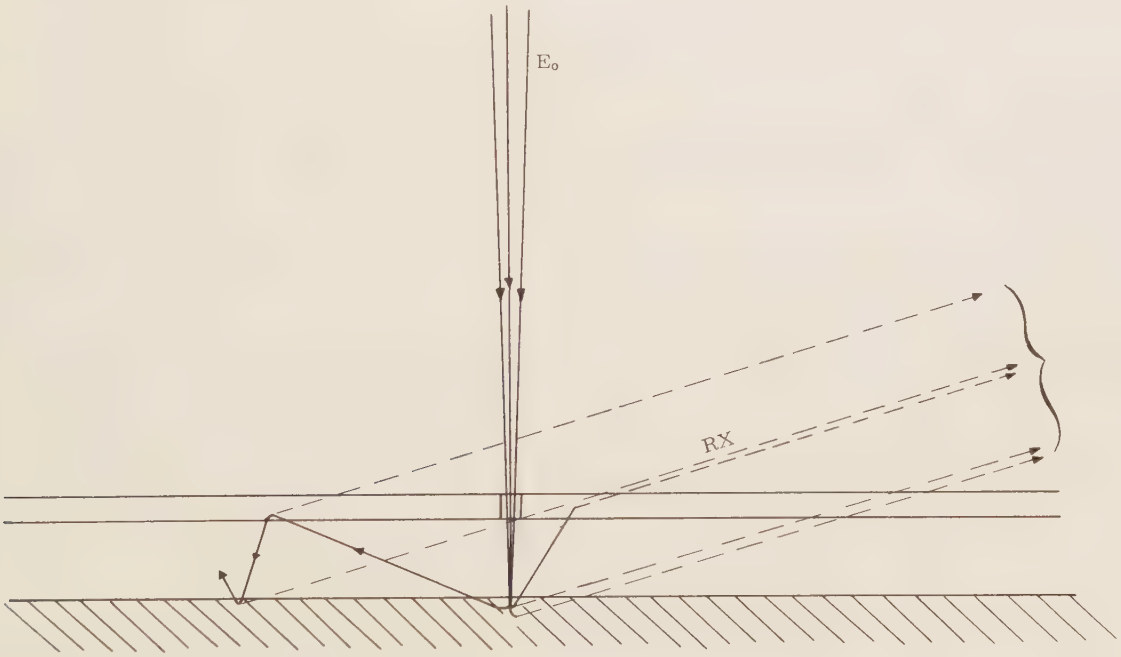


Figure 5 - Principe de la méthode expérimentale.

La lame a une épaisseur suffisante pour absorber totalement les électrons d'énergie E_o, mais assez faible pour ne pas trop affaiblir le rayonnement X émis.

Une lame d'étendue infinie est théoriquement nécessaire pour recueillir tous les électrons rétrodiffusés, distribués dans l'espace 2π à la sortie de l'anticathode.

Nous avons vu au chapitre précédent que leur distribution angulaire suit sensiblement la loi de Lambert ; x désignant la distance au faisceau d'un point donné, soit n(x) la fonction représentant

le nombre d'électrons ayant frappé la lame à une distance de l'axe supérieure à x. Selon l'hypothèse précédente :

$$n(x) = \frac{n_o d^2}{d^2 + x^2} \qquad (4)$$

où d désigne la distance lame-cible et n le nombre total d'électrons rétrodiffusés, c'est-à-dire la valeur de n(x) pour x = 0.

Pour x = d on vérifie que $n(x) = \frac{n_o}{2}$ ce qui correspond à l'angle moyen de rétrodiffusion (45°) ; pour x = 8 d, on trouve $n(x) \sim \frac{1,5}{100} n_o$.

Ainsi, pour une distance lame-cible de 25 microns, les électrons rétrodiffuses une fois viendront en quasi-totalité frapper la lame à l'intérieur d'un cercle de 400 microns de diamètre.

Dans cette étude, nous désignerons par η le coefficient global de rétrodiffusion ($\eta < 1$), représentant le rapport du nombre d'électrons rétrodiffusés au nombre d'électrons incidents, et par (1 – R) le facteur de rétrodiffusion (1 – R < 1), représentant le rapport de l'intensité X perdue par rétrodiffusion à l'intensité totale qu'on pourrait recueillir si le phénomène de rétrodiffusion n'existait pas. Le facteur R est donc le terme correctif à apporter aux intensités pour tenir compte de l'existence de la rétrodiffusion. Il s'obtient, compte tenu de l'absorption des rayons X dans la lame, en comparant l'intensité I_1 recueillie à partir de l'échantillon, à l'intensité I_2 mesurée sur un témoin de même nature en l'absence du dispositif de capture, selon la relation :

$$(1 - R) = \frac{I_1 - I_2}{I_1}$$

II - REALISATION -

Le montage expérimental comprend le dispositif de capture des électrons rétrodiffusés, un témoin de référence et un spectrographe à caractéristiques particulières.

1/ Conditions opératoires.

L'essentiel de l'émission X étant localisé dans la lame au voisinage immédiat du faisceau, le modèle théorique peut être remplacé par un montage de faible dimension ; par exemple une cuvette de 400 microns de diamètre recouverte d'une lame de même nature ; l'émission X se trouve ainsi localisée dans une cavité de dimensions restreintes, et le spectrographe de détection doit être alors capable de capter avec un égal rendement tous les photons issus des différents points d'une source de 400 microns de diamètre.

La haute tension fournie par la microsonde "Cameca" peut varier de 5 à 30 kV, ce qui correspond au domaine utilisé en microanalyse. La valeur maximale de 30 kV permet l'excitation du niveau K des éléments de nombre atomique inférieur à 50, et du niveau L pour les éléments plus lourds.

Les matériaux utilisés, couvrant dans la mesure du possible l'étendue de la classification périodique, ont été choisis en fonction de plusieurs impératifs : bonne pureté, possibilité de réaliser des lames et des cibles et de disposer pour chaque longueur d'onde choisie d'un cristal de détection convenable, enfin faible autoabsorption de la radiation.

Nous avons ainsi retenu l'aluminium (Z = 13), le cuivre (Z = 29) et l'or (Z = 79), et un tableau provisoire des caractéristiques opératoires peut être dressé :

Raie	Al	Cu	Au
	Kα	Kα	Lα
λ(Å)	8,32	1,54	1,27
Cristaux de détection possibles	mica	quartz, aluminium, LiF	quartz, aluminium, LiF
Seuil d'excitation dans la série	1,6 keV	9 keV	12 keV
$(E_o/E_k)_{E_o\text{-}30kV}$	19	3,3	2,5

L'étude des variations du facteur de rétrodiffusion en fonction du taux d'excitation pourrait donc être effectuée :

- de 1 à 19 pour Al Kα
- de 1 à 3,3 pour Cu Kα
- de 1 à 2,5 pour Au Lα

En pratique le point $\frac{E}{E_k} = 1$ est inaccessible, la fonction d'ionisation s'annulant pour cette valeur. Du côté des basses tensions les mesures ont été limitées à 15 kV pour l'or et le cuivre, ce qui correspond respectivement à des taux d'excitation de 1,25 et 1,66.

Pour l'aluminium, cette limite inférieure a été fixée à 10 kV, soit un taux d'excitation de 6,25. Les mesures à tension plus basse sont en effet difficiles à réaliser en raison d'une part, de la chute de l'intensité totale recueillie, d'autre part d'un débit du faisceau incident moins stable et plus faible, enfin certains éléments nécessaires à l'évaluation des corrections ne sont pas connus en dessous de 10 kV.

2/ Dispositif de capture.

La préparation des cibles a constitué la difficulté expérimentale majeure : usinage de cuvettes de très faible dimension, fabrication de lames dans les mêmes matériaux et assemblage des deux parties pour constituer des cavités de définition géométrique rigoureuse.

a) Cible.

C'est une dépression de forme sphérique de très grand rayon, ménagée sur la face horizontale d'un bloc massif du matériau étudié. Son ouverture a un diamètre de 400 microns et sa profondeur est de 25 microns.

L'angle α maximum que fait la tangente à la sphère avec le plan horizontal, de l'ordre de 12°, est inférieur à l'angle d'émergence θ des rayons X, voisin de 18° dans la microsonde "Cameca".

La réalisation des cibles s'effectue par matriçage ; l'empreinte est obtenue par application sous pression d'une bille de 2,5 mm de diamètre sur la surface polie du matériau étudié. Le diamètre de la cavité à obtenir devant être le même quel que soit le matériau utilisé, seule la charge à appliquer varie d'un élément à l'autre. La qualité de l'empreinte est fonction de l'état des surfaces de la bille et du matériau avant l'opération.

b) Lames.

Elles doivent arrêter complètement des électrons d'énergie E_o, ce qui fixe leur épaisseur minimale, mais ne pas trop absorber l'intensité X émise, ce qui détermine leur épaisseur maximale.

L'épaisseur minimale peut être déterminée d'après les courbes de distribution en profondeur de l'émission X caractéristique dans un matériau massif : soit $\varphi(\rho z)\, d(\rho z)$ l'intensité X émise par la couche $d(\rho z)$ à la profondeur ρz. On choisira l'épaisseur $e_{\blacksquare} = z_o$ telle que l'intensité $\int_{\rho z_o}^{\infty} \varphi(\rho z) d\rho z$ émise au-delà de la profondeur ρz_o soit négligeable devant l'intensité totale. Pour une tension accélératrice de 30 kV, cette épaisseur est de l'ordre de 2 mg/cm², ce qui correspond à :

- 1 micron pour l'or,
- 2 microns pour le cuivre,
- 7 microns pour l'aluminium.

L'absorption correspondante, dans une lame placée perpendiculairement au trajet du rayonnement X émergent est respectivement :

- 33 % pour Au Lα dans Au
- 10 % pour Cu Kα dans Cu
- 55 % pour Al Kα dans Al

Mais le rayonnement X qui prend naissance dans la cible traverse obliquement la lame horizontale, et l'intensité transmise est alors de la forme :

$$\frac{I}{I_o} = \exp - \left(\frac{\mu}{\rho}\right) \rho z \operatorname{cosec} \theta \quad ,$$

l'angle d'émergence θ dépendant de la position du spectrographe ; sa cosécante est égale à 3,5 pour un angle de Bragg de 20°. L'absorption dans la lame devient, dans ces conditions :

- 60 % pour Au Lα dans Au
- 30 % pour Cu Kα dans Cu
- 95 % pour Al Kα dans Al

Si les deux premières valeurs sont acceptables, la troisième rend impossible toute mesure significative ; pour cette raison, la tension accélératrice maximum utilisée a dû être limitée à 20 kV dans le cas de l'aluminium. A cette tension, on peut en effet se contenter d'une lame de 1 mg/cm², pour laquelle la fraction de l'intensité absorbée en position horizontale n'est plus que de 75 %.

Préparation des lames : En raison de leur faible épaisseur (1 à 2 mg/cm²) elles ont été obtenues par vaporisation thermique sous vide. Les films se déposent sur des lamelles couvre-objet de microscope de 2 × 2 cm, placées à 20 cm de la source. A cette distance la variation locale d'épaisseur de la lame est de l'ordre du pour cent. Un contrôle d'épaisseur a été effectué par interférométrie d'une part, par pesée d'autre part.

Leur homogénéité a pu être également contrôlée par l'examen au microscope électronique de coupes transversales. Leur décollement du support, qui s'effectue à sec, est facilité par l'évaporation préalable de quelques milligrammes d'une substance antiadhérente à base de silicones.

Perçage des lames : Ces lames de 3 mm de diamètre, sont percées en leur centre d'un trou, de dimension aussi faible que possible pour limiter la perte en électrons rétrodiffusés. Pour des débits inférieurs à 50.10^{-9} A, un trou de 3 microns est suffisant, sa dimension doit être portée à 5 microns pour des courants plus forts (100.10^{-9} A).

Le difficile problème du perçage des lames a été résolu grâce à un microscope à laser dont le faisceau, émis par une baguette de verre au néodyme, est focalisé sur la surface de l'échantillon. La dimension du trou dépend de l'énergie transportée par l'impulsion laser et du grossissement de la lentille objective utilisée. Pour un objectif X 30 et une énergie de 0,2 joule (qui correspond à une puissance de l'ordre du mégawatt), on obtient facilement des trous de 3 à 6 microns de diamètre dans des lames d'or, de cuivre ou d'aluminium de 1 à 3 microns d'épaisseur.

c) Liaison lame-cible.

La réalisation de cette liaison a posé les problèmes technologiques les plus délicats ; il est en effet indispensable que celle-ci soit aussi parfaite que possible et que la lame soit rigoureusement tendue au-dessus de la cavité. Il est essentiel d'autre part qu'aucun obstacle, autre que la lame elle-même, n'apparaisse sur le trajet des rayons X.

Cette liaison a pu être réalisée correctement par thermo-compression sous vide. Les opérations de perçage et de centrage s'effectuent simultanément, moyennant certaines précautions.

En pratique les opérations se déroulent de la manière suivante :

1/ préparation des cibles : polissage et matriçage de cylindres de 5 millimètres de diamètre du matériau étudié,

2/ tracé de deux axes perpendiculaires repérant le centre de la cavité (figure 7.2),

3/ fixation approximative par ruban adhésif de la lame au-dessus de la cavité, celle-ci étant isolée par une lamelle de cuivre de 5 à 10 microns d'épaisseur (figure 7.3),

4/ centrage sous le microscope à laser grâce au repère en croix puis perçage : le faisceau ayant traversé la lame est absorbé par l'écran de 10 microns de cuivre qui est ensuite éliminé par glissement dans son plan,

5/ mise sous pression et élimination du ruban adhésif,

6/ chauffage sous vide à 300° environ pendant quelques heures : la liaison est alors rigoureuse, sans aucun apport extérieur. Le centrage du trou au-dessus de la cavité est ainsi réalisé à 10 microns près. Pour l'or, aucune oxydation n'étant à craindre pendant le chauffage, la liaison peut être réalisée à l'air.

Le "rendement" d'une telle préparation est malheureusement faible ; sur plus de trois cents échantillons préparés au total, une centaine seulement ont pu être utilisés.

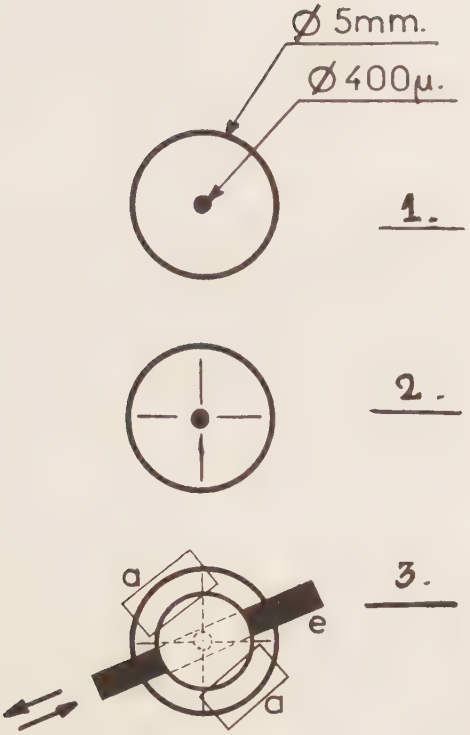


Figure 7 - Préparation des cibles.
a) ruban adhésif.
e) lamelle écran (Cu 5 à 10 µ).

3/ Spectrographe.

Son rôle est de recueillir avec un égal rendement l'intensité caractéristique émise par une source hétérogène de quelques centaines de microns de diamètre d'une part, par une source ponctuelle témoin d'autre part. Il doit de plus fournir un rapport pic sur fond continu significatif.

Ces deux conditions sont contradictoires : en effet, l'aptitude du spectrographe à recueillir l'intensité provenant d'une source étendue s'accompagne d'un pouvoir de résolution médiocre, et par conséquent d'un mauvais contraste.

Les spectrographes associés à la microsonde Cameca sont à haute résolution : une légère déflexion du faisceau, qui revient à décaler la source de quelques dizaines de microns par rapport à la géométrie d'origine, entraîne une baisse importante de l'intensité recueillie.

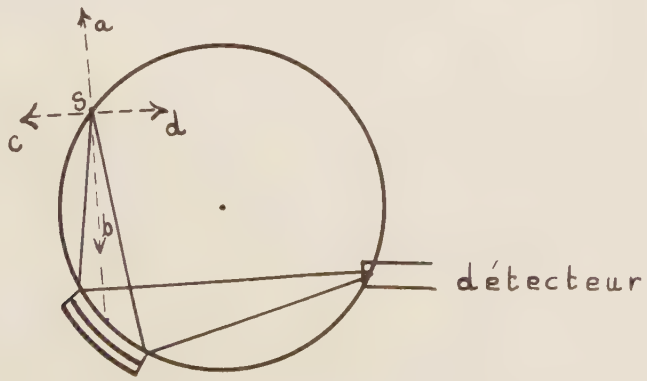


Figure 8 - Spectrographe à haute résolution.

Cependant toutes les directions ne sont pas équivalentes, et pour l'une d'entre elles en particulier (ab figure 8) un petit déplacement de la source est sans action sur l'intensité ; un déplacement de 50 microns dans le sens perpendiculaire cd entraîne une baisse de 80 % de l'intensité.

La réalisation d'un spectrographe capable de fournir l'image d'une source étendue dans les deux directions peut être obtenue par deux voies différentes :

- soit par défocalisation d'un spectrographe à haute résolution,

- soit par utilisation d'un cristal à pouvoir réflecteur angulaire élevé, c'est-à-dire d'un cristal imparfait, placé dans une géométrie classique.

a) Le premier procédé consiste par exemple à réduire la distance R du cristal à l'axe du spectrographe, la source et le détecteur occupant leurs positions initiales ; on constate alors (figure 9) que tous les photons issus de la source virtuelle S sont en position de réflexion ; par conséquent, tout le rayonnement X passant par S et provenant de la source réelle $S_1 S_2$ est réfléchi par le cristal. Il est capté par le détecteur si la fenêtre de celui-ci est suffisamment ouverte.

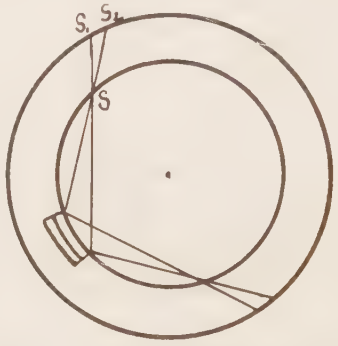


Figure 9 - Spectrographe défocalisé.

Ce procédé présente cependant un grave inconvénient : des domaines différents du cristal réfléchissent les photons issus de deux points voisins de la source avec un rendement différent, du fait des variations locales du pouvoir réflecteur du cristal. La figure 10 fournit le profil d'exploration de la réflexion $(10\bar{1}1)$ du quartz dans une telle géométrie : on observe une série d'extrêma correspondant à des domaines différents de réflexion du cristal.

b) Le second procédé utilise des monocristaux imparfaits c'est-à-dire présentant de nombreuses désorientations locales.

Chaque monocristal désorienté réfléchit des photons issus d'un point particulier de la source, mais l'intégration sur un certain domaine angulaire $\Delta\theta$ a lieu à grande échelle ; on peut considérer qu'une même région du cristal réfléchit des photons provenant de toute la source, pourvu que les domaines de réflexion soient suffisamment petits. Pour obtenir un rendement rigoureusement uniforme il est nécessaire de disposer d'un cristal idéalement imparfait.

Pour un angle de Bragg de 20° et une source de 400 microns de diamètre, l'angle sous lequel on voit la source depuis le cristal est de l'ordre de 10 minutes : pour cette position du spectrographe, le facteur de réflexion de la radiation étudiée par le monocristal doit présenter un palier au moins égal à cette largeur angulaire (figure 12).

Différents monocristaux répondent à ces caractéristiques ; une étude systématique portant sur un certain nombre d'entre eux a permis de dégager, en fonction du degré et de la nature de leurs imperfections, ceux dont les caractéristiques convenaient le mieux aux radiations étudiées.

Leur sélection peut être réalisée selon deux critères différents :

Une première méthode consiste à comparer l'intensité globale émise par une source étendue homogène, à l'intensité provenant dans les mêmes conditions d'une source ponctuelle ; la source étendue est obtenue par défocalisation de la lentille objective du microanalyseur.

Le cristal peut être jugé convenable quand les intensités recueillies sont égales. Cependant un cristal peut fournir un résultat global convenable et réfléchir préférentiellement des photons issus de certains points de la source ; aussi les caractéristiques du cristal ont-elles été précisées par une méthode d'exploration ponctuelle : celle-ci consiste à défléchir le faisceau électronique, afin de déplacer la source à l'intérieur d'un cercle de 400 microns de diamètre : un cristal mosaïque à répartition homogène de défauts fournit sensiblement la même intensité pour toutes positions de la source.

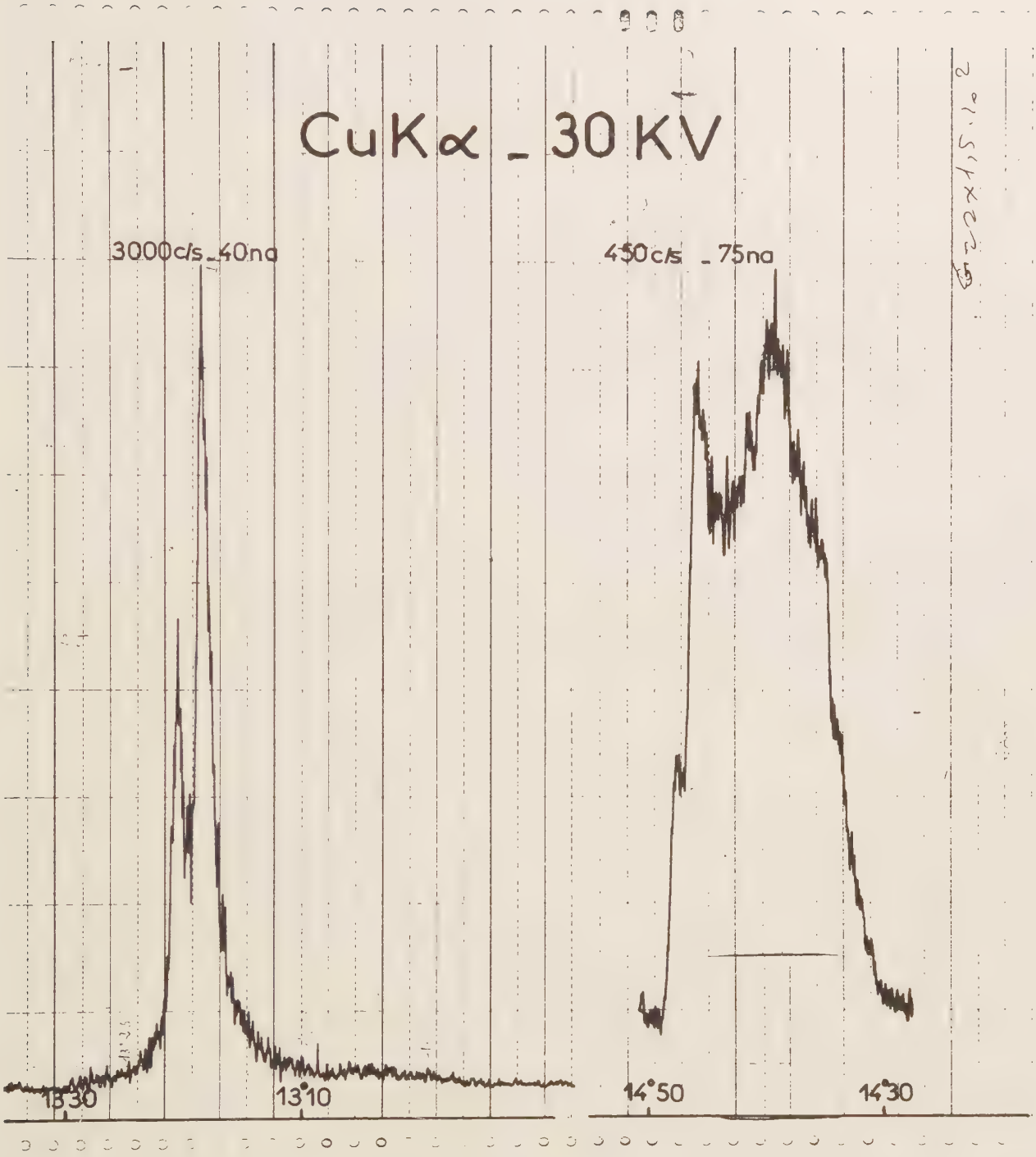


Figure 10 - Comparaison des profils de la raie $(10\bar{1}1)$ d'un cristal de quartz, fournis par un spectrographe à haute résolution et un spectrographe défocalisé.

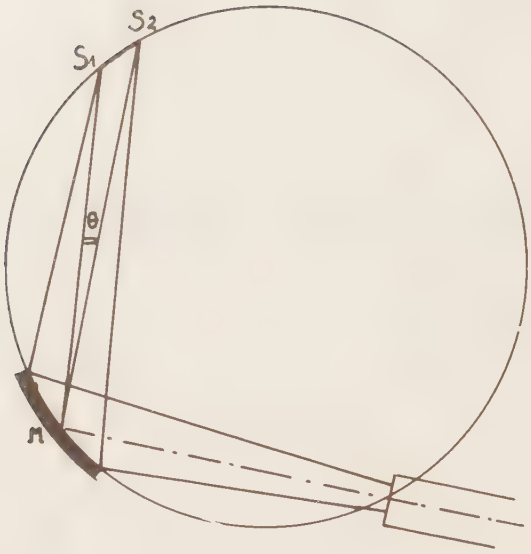


Figure 11 - Spectrographe à Cristal Mosaïque.

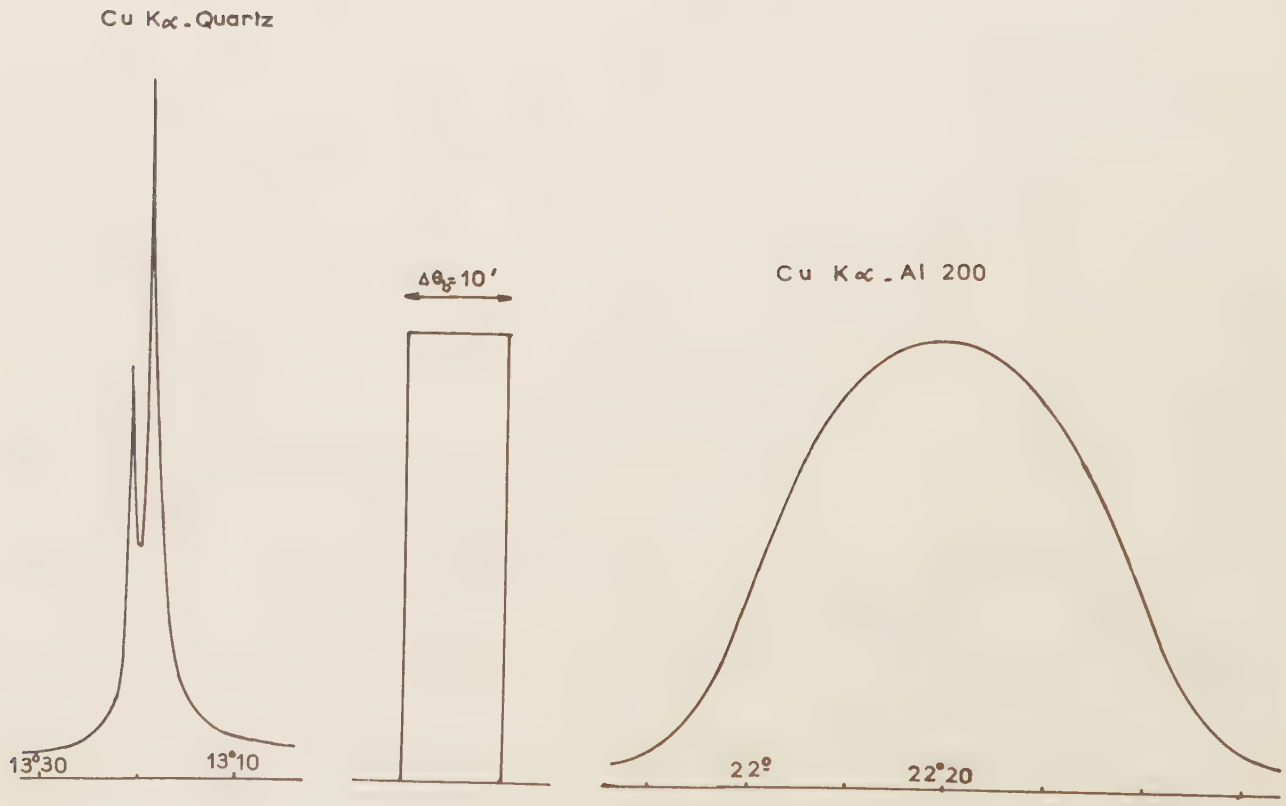


Figure 12 - Caractéristiques d'un spectrographe à cristal mosaïque.

1/ Monocristal d'aluminium.

Le cristal a été obtenu par écrouissage critique et son caractère mosaïque est très accentué. La distance réticulaire de 2,02 Å pour la réflexion (200), le rend utilisable dans un domaine de longueurs d'onde de 0,7 à 2,6 Å. Il est intéressant, en particulier, pour les radiations Au Lα et Cu Kα.

Les intensités globales réfléchies par un tel cristal, à partir d'une source étendue et d'une source ponctuelle sont égales (figure 13). Par déflexion du faisceau d'électrons on constate qu'à 200 microns de son axe, l'intensité est la même qu'en position centrale ; toutefois elle peut varier localement jusqu'à 10 % (figure 14), les désorientations étant inégalement distribuées à l'intérieur du cristal.

2/ Monocristal de fluorure de lithium.

Le fluorure de lithium, avec une distance réticulaire de 2,013 Å pour les plans (200), a un domaine d'utilisation très voisin de celui couvert par l'aluminium (réflexion 200).

Son pouvoir réflecteur est élevé et il possède une bonne résolution, du même ordre que celle du quartz.

Quand un cristal de LiF est bombardé dans un réacteur nucléaire, des défauts apparaissent graduellement dans le réseau ; ils sont dûs à la très forte section efficace d'absorption du Li^6 pour les neutrons thermiques [Lambert (1959), Kubo, Hamaguchi et Motohashi (1964)]. Ces amas de défauts atomiques et électroniques, constitués notamment de centres colorés complexes, provoquent l'augmentation importante du pouvoir réflecteur du cristal ; celui-ci croît presque linéairement en fonction de la dose totale de neutrons absorbés.

L'intensité intégrée réfléchie par le cristal est de la forme :

$$I = \frac{Q}{2\,(\mu_o + gQ)} \qquad (6)$$

où μ est le coefficient d'absorption vraie et gQ le coefficient d'extinction.

Le facteur Q est invariant sous l'irradiation, et l'augmentation du pouvoir réflecteur s'explique par l'affaiblissement du facteur d'extinction gQ, le coefficient g décroissant fortement avec la dose de neutrons.

Pour une distribution de Gauss du profil de la raie, g peut se mettre sous la forme :

$$g = \frac{1}{2\sqrt{2\pi L}}$$

où L est la largeur à mi-hauteur de la distribution ; L est inversement proportionnelle à g et croît donc rapidement avec l'irradiation.

Nous avons étudié l'élargissement de la raie (200) en fonction du flux intégré de neutrons à température ambiante (figure 15), jusqu'à destruction complète du matériau ; celle-ci intervient pour une dose de 5.10^{18} n/cm².

A faibles doses (10^{17} n/cm²), le pouvoir réflecteur s'accroît sans élargissement sensible du domaine de réflexion angulaire ; la largeur de la raie (200) augmente ensuite rapidement pour atteindre 7,5 fois la largeur initiale au taux de 3.10^{18} n/cm² (figure 16).

Un cristal irradié à 10^{18} n/cm² a permis d'effectuer les mesures sur l'or et sur le cuivre ; en effet, une telle dose fournit un élargissement suffisant et une intensité réfléchie acceptable.

Le fluorure de lithium présente sur l'aluminium de nombreux avantages : la distribution des imperfections est plus homogène (figure 14) et l'intensité collectée supérieure. A 30 kV les conditions opératoires comparées sont les suivantes :

	Raie	Courant	N cps/s	Pic/fond continu
LiF (200)	Cu Kα	33 nA	1 600	100
10^{18} n/cm²	Au Lα	60 nA	960	20
Al (200)	Cu Kα	200 nA	210	40

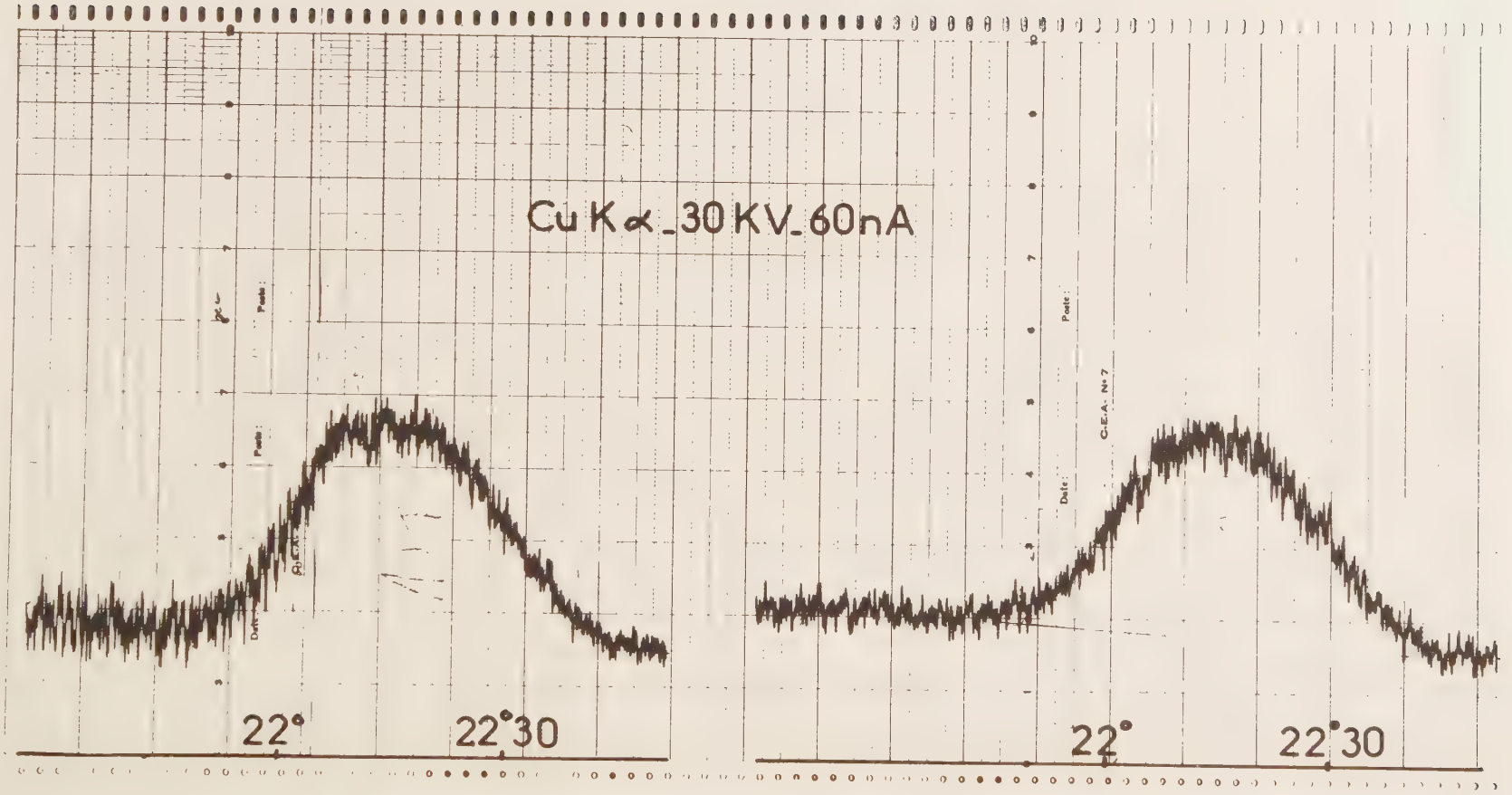
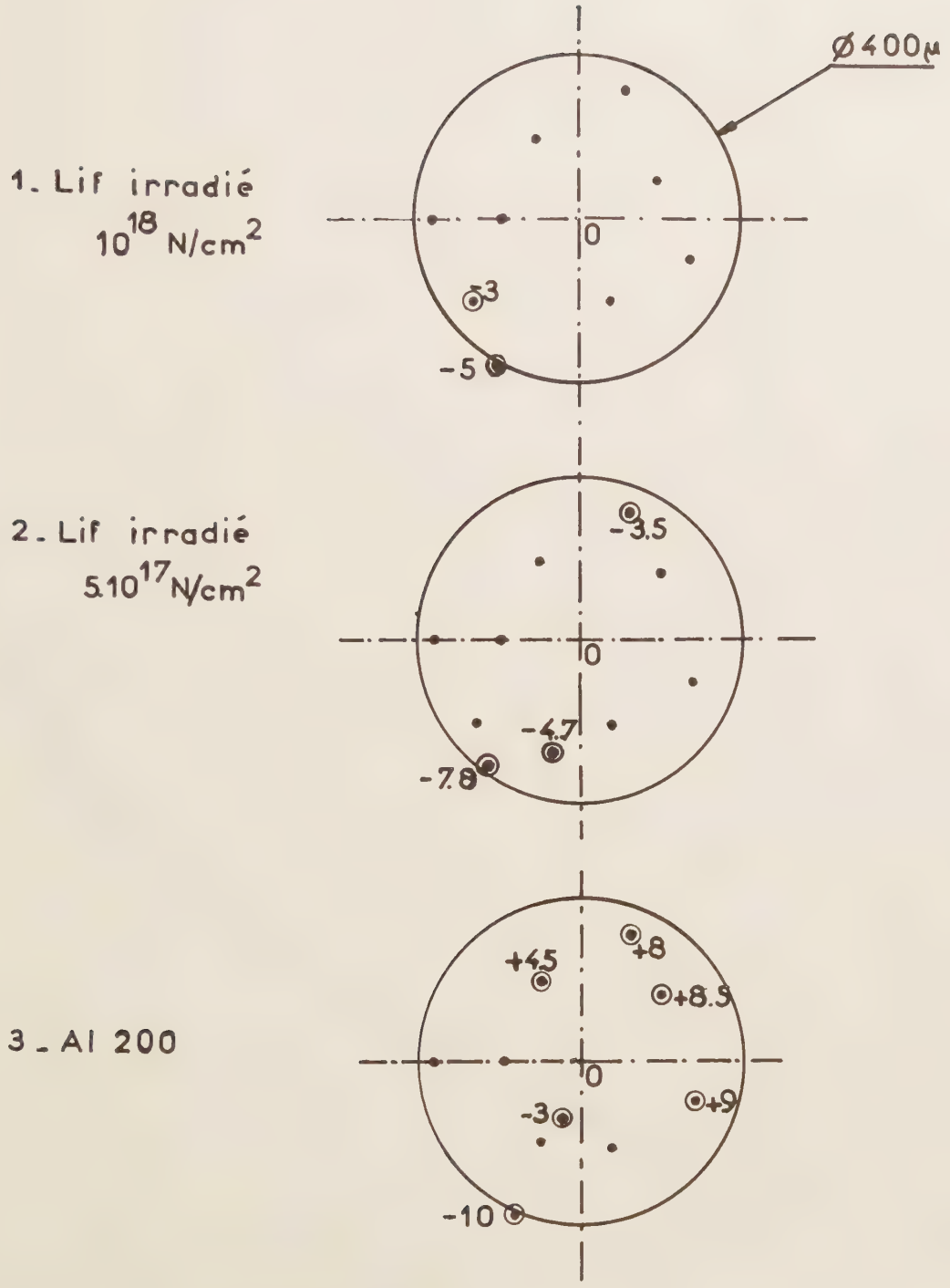


Figure 13 - Comparaison des profils de réflexion (200) d'un cristal d'aluminium en fonction du diamètre de la source.
a) Source ϕ 400 Microns.
b) Source ϕ 1 Micron.



⊙ Points hors du domaine ± $2\sqrt{tN}$ = 2.5 %.
Cu Kα . 15 KV.

Figure 14 - Variation de l'intensité réfléchie par le spectrographe en fonction de la position de la source.

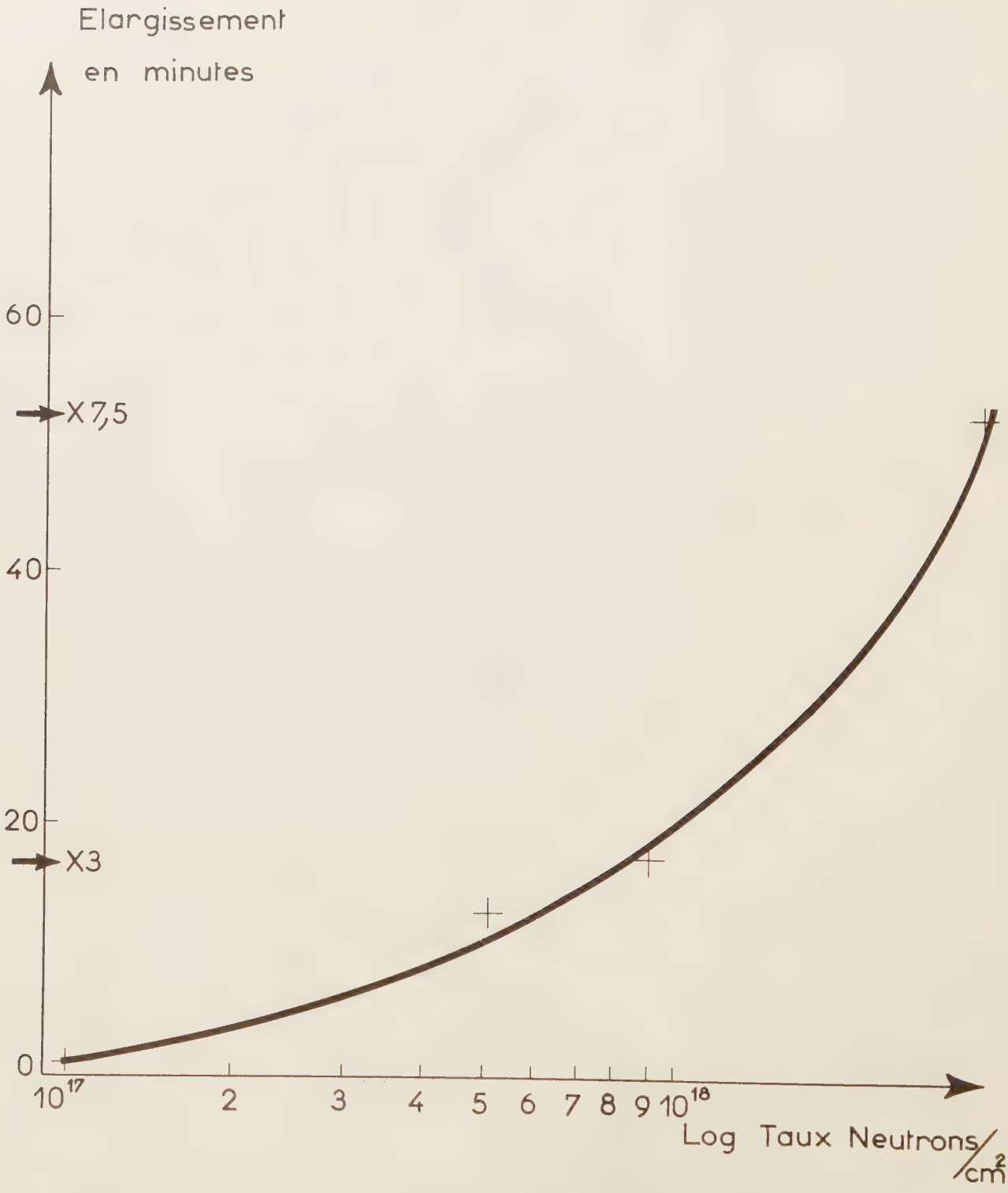


Figure 15 - Elargissement du profil de réflexion (200) d'un cristal de LiF en fonction du taux d'irradiation.

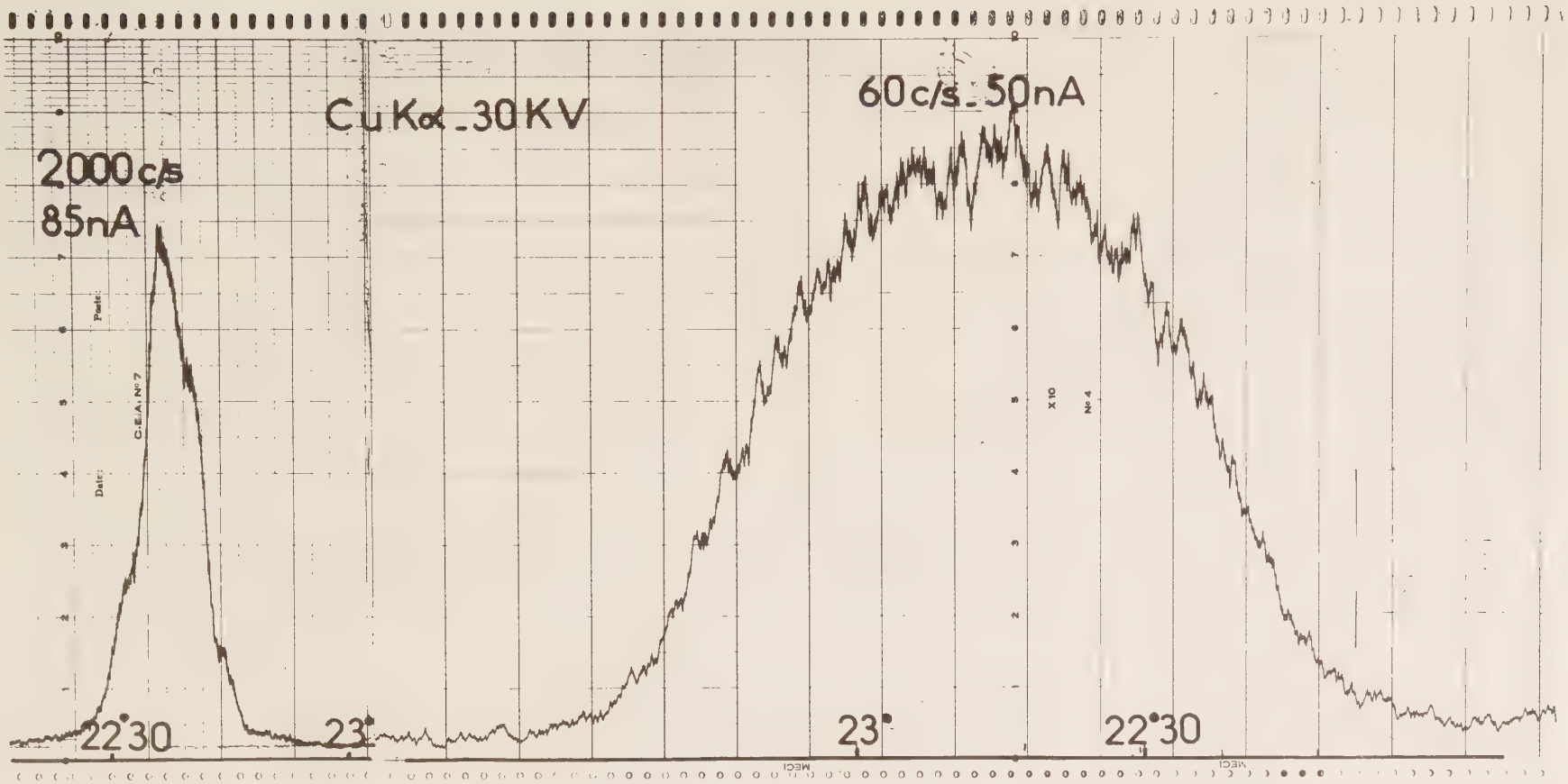


Figure 16 - Comparaison des profils (200) d'un cristal de LiF avant et après irradiation.
a) Non irradié.
b) Irradié 3.10^{18} N/cm².

On constate que pour un courant six fois supérieur, l'aluminium fournit huit fois moins d'intensité que le fluorure de lithium.

La différence importante des rapports pic/fond continu entre Au Lα et Cu Kα pour le LiF s'explique par la différence de courant entre les deux mesures et par l'accroissement de l'intensité de fond continu en fonction du nombre atomique.

3/ Monocristal de mica.

Pour les grandes longueurs d'onde (Al Kα = 8,32 Å), le LiF et les monocristaux métalliques à faible distance réticulaire sont inutilisables.

Le mica présente à l'état naturel un pouvoir de résolution relativement médiocre. Cette caractéristique, qui pour nous est une qualité, est sensiblement accentuée par perturbation du cristal sous l'action d'un polissage mécanique : l'angle de réflexion, par les plans (111) du mica, de la radiation Al Kα est de 22°30' ; dans cette position, l'angle sous lequel on voit la source depuis le cristal est d'environ 7 minutes : il suffit de perturber suffisamment le cristal pour que la raie (111) présente à son sommet un domaine de réflexion égal à cette largeur (figure 17).

Pour une source ponctuelle et un courant électronique de 120.10^{-9} A, un tel cristal fournit les taux de comptage suivants :

E_o	N cps/s	pic/fond continu
20 kV	400	50
15 kV	300	70
10 kV	200	80

III - MESURES -

Nous avons effectué une série de mesures sur l'or, le cuivre et l'aluminium à différents taux d'excitation.

Pour exploiter convenablement ces résultats il faut cependant tenir compte d'un certain nombre de corrections.

La plus importante est la correction d'absorption dans la lame. Elle peut être évitée si l'on place au-dessus du témoin et sur le trajet des rayons X, une lame de même nature et de même épaisseur (figure 18). Les intensités recueillies à partir du témoin et de l'échantillon sont alors directement comparables, nonobstant les corrections d'ordre supérieur.

Si I_1 et I_2 désignent les intensités totales recueillies, d'une part à partir de l'échantillon, d'autre part à partir du témoin et au travers de la lame, la perte d'intensité relative due aux électrons rétrodiffusés s'écrit :

$$(1 - R) = \frac{I_1 - I_2}{I_1}$$

En réalité la quantité I_2 n'est pas mesurée directement : en raison du faible angle d'émergence des rayons X (16 à 18°) une incertitude de 1° sur l'horizontalité de la lame témoin peut entraîner une erreur de 1 % (Au Lα) sur la mesure I_2. Pour réduire cette incertitude, la lame témoin est placée perpendiculairement au faisceau ; la mesure de l'intensité I_o en l'absence de tout écran est alors nécessaire (figure 19) et l'intensité I_2 est déduite de la relation :

$$\text{Log}\frac{I_2}{I_o} = \text{cosec } \theta \ . \ \text{Log}\frac{I_2'}{I_o}$$

I_1, I_2, I_2' et I_o ont été mesurées pour l'or, le cuivre et l'aluminium à différents taux d'excitation.

La mesure s'effectue en deux temps :

a) Pour se mettre à l'abri des fluctuations d'épaisseur, le coefficient de transmission $\frac{I_2}{I_o}$ est déterminé par la moyenne d'un très grand nombre de mesures, portant sur la plus grande étendue possible de la lame témoin.

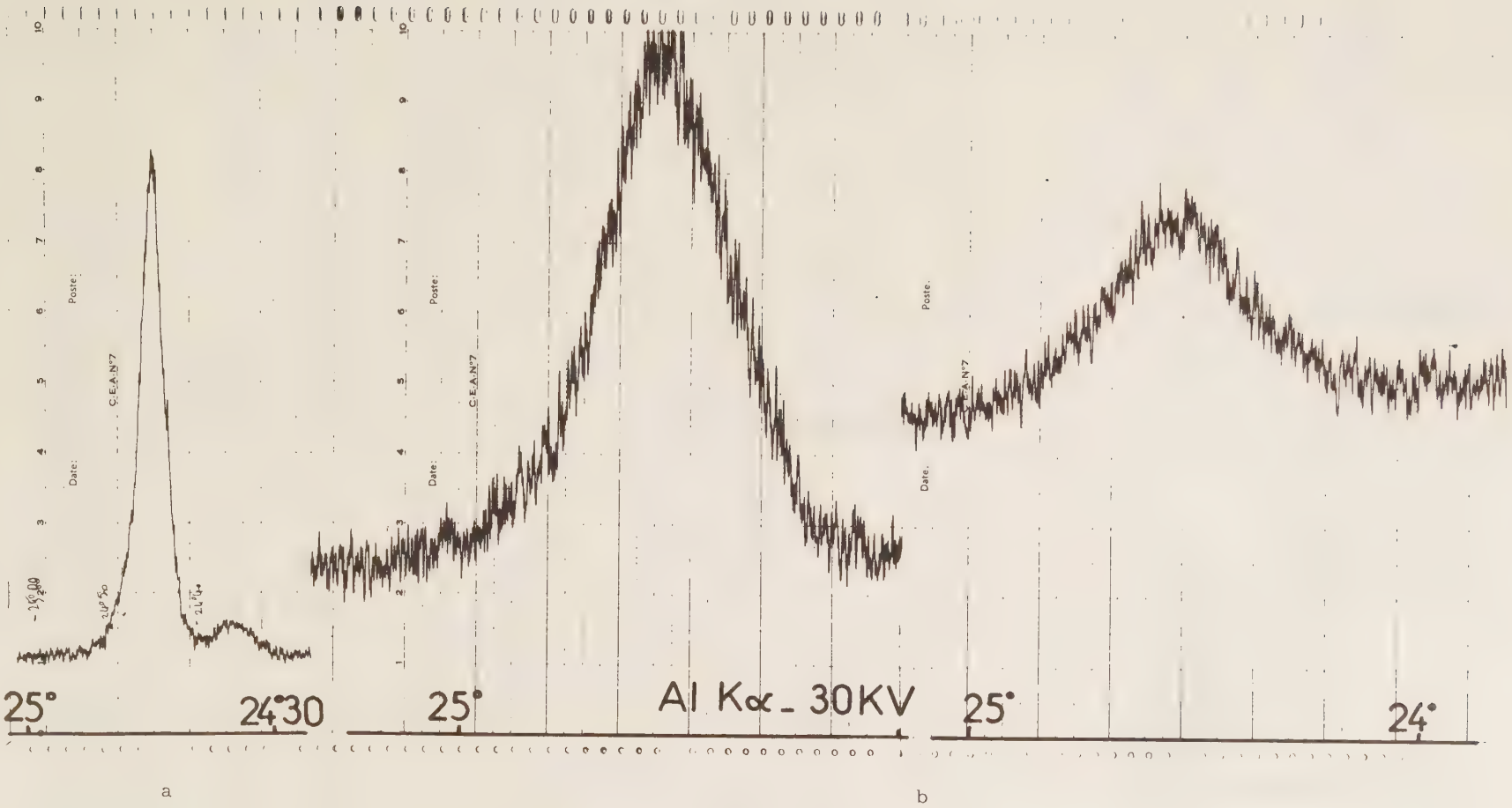


Figure 17 - Comparaison des profils (111) d'un cristal de mica avant et après polissage mécanique.
a) Non traité
b) Après polissage mécanique.

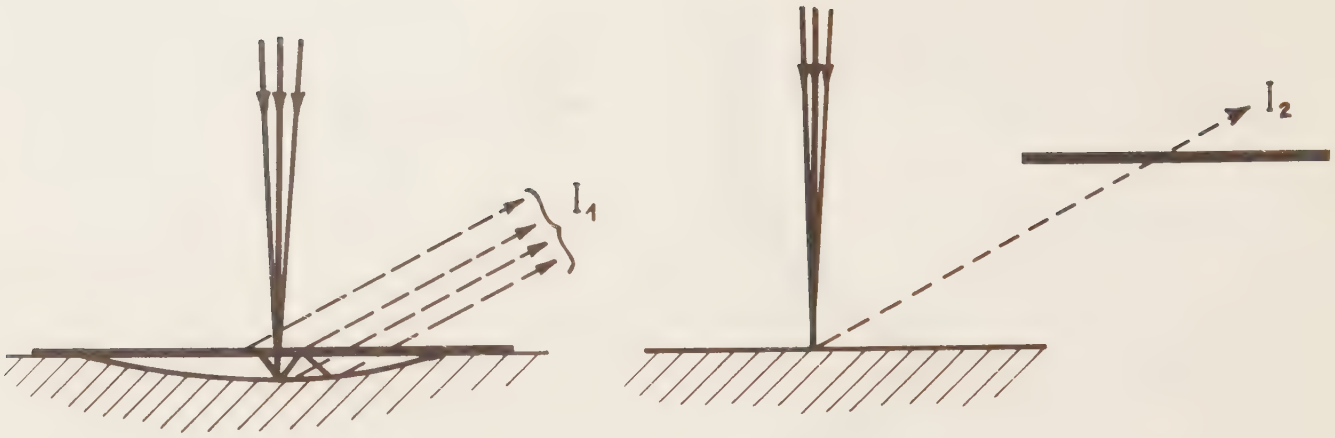


Figure 18 - Principe de l'utilisation d'une lame témoin.

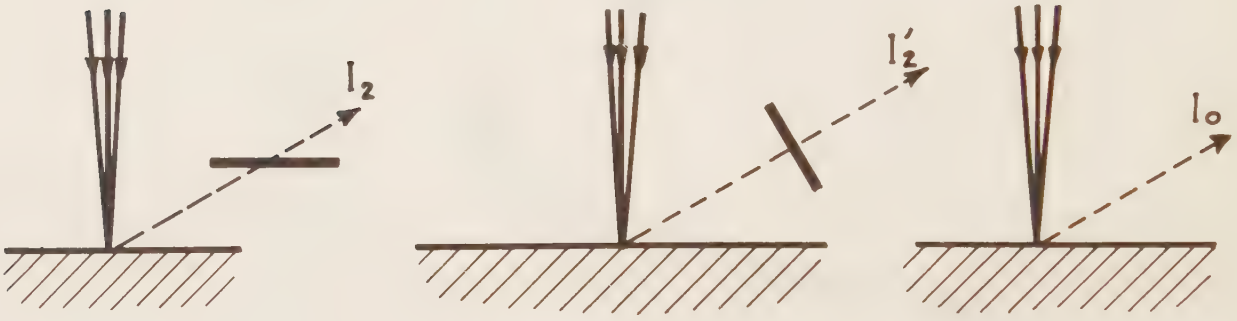


Figure 19 - Positionnement de la lame témoin.

b) Sur des cibles préparées avec des lames issues de la même évaporation, on effectue une série de déterminations de I_1 ; l'intensité recueillie sur la cavité est rapportée à I_o.

La mise en coïncidence du faisceau avec l'axe de la cavité est relativement délicat ; il est effectué à partir de la valeur du courant transmis, qui est maximale pour la position centrée.

On peut remarquer que la mesure des courants transmis par l'échantillon et par le témoin conduit à une bonne approximation du coefficient de rétrodiffusion global dans la géométrie de la microsonde Cameca.

En effet, les électrons rétrodiffusés sont totalement interceptés par la cavité, et le nombre total n_1 d'électrons transmis par l'échantillon, qui comprend, outre les électrons rétrodiffusés, les électrons absorbés dans la cible, comparé au nombre n d'électrons transmis par le témoin, permet de calculer η :

$$\eta = \frac{n_1 - n}{n} = 1 - \frac{n}{n_1} \qquad (7)$$

IV - RESULTATS -

Des valeurs du facteur de rétrodiffusion (1 – R) ont été déterminées pour le cuivre, l'or et l'aluminium à 10, 15, 20 et 30 kV. Ces résultats expérimentaux bruts sont les suivants :

	10 kV	15 kV	20 kV	30 kV
Al Kα	11,6 %	12,8 %	13,7 %	
Cu Kα		10,1 %	14 %	17,9 %
Au Lα		16,1 %	26 %	35,7 %

Ils fournissent des valeurs du facteur de rétrodiffusion dans le domaine de tensions habituellement utilisé en micro-analyse.

V - PRECISION DES MESURES -

Dix à vingt expériences ont été effectuées pour chaque élément et à chaque tension. La mise au point de la méthode expérimentale a porté sur un plus grand nombre de mesures (36), intéressant le cuivre sous 30 kV.

Soit :

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$$

la valeur moyenne d'une série de mesures [x représentant le facteur de rétrodiffusion (1 – R)]. A l'intérieur de cette série on peut calculer les fréquences relatives $\frac{x_i}{\bar{x}}$. Si l'on répartit les fréquences en classes de 10 % par exemple, la dispersion des résultats peut être présentée sous forme d'histogramme (figure 20).

De telles distributions peuvent être ajustées par des lois théoriques, la forme de la loi dépendant du nombre d'observations. Si celui-ci est suffisamment grand (n > 30), on peut considérer que la distribution des caractéristiques usuelles (moyenne, écart type) est approximativement normale, l'approximation étant d'autant meilleure que n est élevé.

Pour les valeurs de n inférieures il est nécessaire d'utiliser une théorie exacte des distributions pour calculer la précision des mesures.

Considérons un ensemble de n mesures d'une grandeur dont la valeur vraie est m.

Désignons toujours par $\bar{x}$ la moyenne dans cet échantillon, par σ'^2 la variance et par s^2 la quantité :

$$s^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1} = \frac{n\sigma'^2}{n-1} \qquad (8)$$

les variables $\bar{x}$ et s sont des quantités aléatoires. Dans ces conditions, la variable $t = \frac{\bar{x} - m}{s/\sqrt{n}}$ suit une loi de Student-Fisher dont la densité de probabilité est :

$$K\left[1 + \frac{t^2}{n-1}\right]^{-n/2} dt \qquad (9)$$

Cette loi est tabulée en fonction du degré de liberté $\nu = n - 1$.

Il est alors possible d'estimer la grandeur inconnue m par un intervalle (a, b) contenant m avec une certaine probabilité α. Cette détermination constitue une estimation par intervalle de confiance

$$Pr\,[m \in (ab)] = \alpha \qquad (10)$$

α est le coefficient de confiance, l'intervalle (a, b) centré sur $\bar{x}$ et de longueur $2\,ts/\sqrt{n}$ contient le point d'abscisse m avec la probabilité

$$Pr\,\{m \in (a, b)\} = Pr\,\{\bar{x} - t\frac{s}{\sqrt{n}} < m < \bar{x} + t\frac{s}{\sqrt{n}} = \alpha \qquad (11)$$

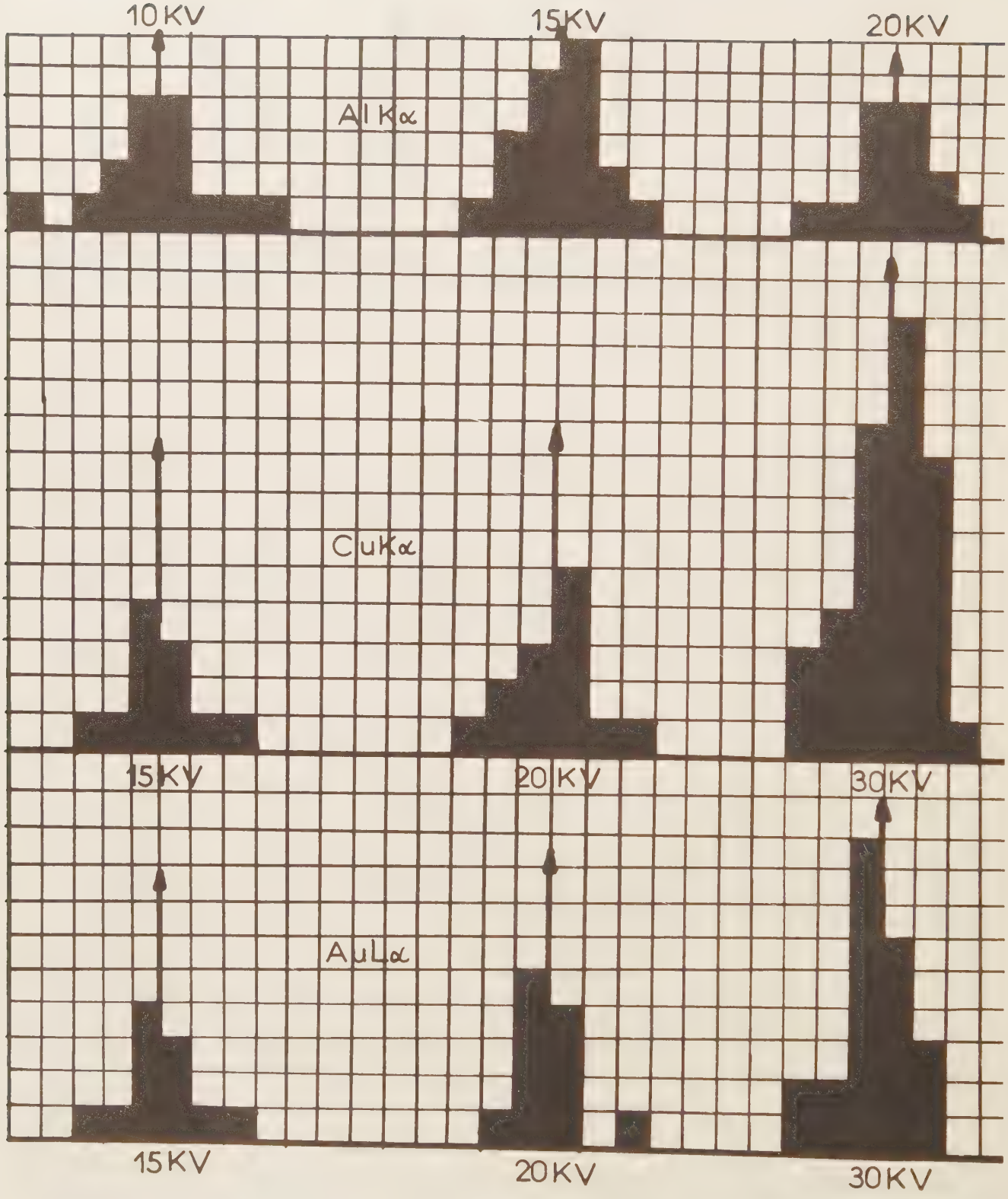


Figure 20 - Histogrammes représentant la répartition des résultats expérimentaux en classes de fréquences relatives de largeur 10 %.

La valeur de t correspondant à α s'obtient par lecture de la table de Student.

Ce calcul a porté sur les neuf séries de mesures. Nous avons déterminé l'intervalle (a, b) pour un coefficient de confiance de 0,9, ce qui signifie que la moyenne m a 9 chances sur 10 d'appartenir à cet intervalle. A cette restriction près, la quantité $ts/\sqrt{n}$ représente l'incertitude expérimentale sur le facteur de rétrodiffusion.

Le tableau ci-dessous fournit les caractéristiques de dispersion des distributions expérimentales, c'est-à-dire l'écart type expérimental.

	10 kV	15 kV	20 kV	30 kV
Al Kα	1,9 %	1,2 %	1,7 %	
Cu Kα		1,4 %	1,7 %	1,9 %
Au Lα		1,6 %	2 %	2,5 %

Le tableau suivant donne les valeurs de l'incertitude expérimentale $ts/\sqrt{n}$ dans les différents cas, ainsi que la précision des mesures $ts/\bar{x}\sqrt{n}$.

Précision expérimentale

	E_o(kV)	$\bar{x}$	$\Delta\bar{x}=ts/\sqrt{n}$	$\frac{\Delta\bar{x}}{\bar{x}}$	Nombre de mesures
Al Kα	10	10,3	0,9	8,7 %	15
	15	12,8	0,5	3,7 %	18
	20	13,7	0,8	5,8 %	13
Cu Kα	15	10,1	0,8	7,9 %	11
	20	14	0,8	5,7 %	13
	30	17,9	0,4	2,2 %	36
Au Lα	15	16,1	0,9	5,6 %	11
	20	26	1	3,8 %	11
	30	35,9	1	2,5 %	20

N = 148 expériences

La précision $\frac{\Delta\bar{x}}{\bar{x}} = \frac{ts}{\bar{x}\sqrt{n}}$ est inversement proportionnelle à la racine carrée du nombre d'expériences, nombre qui figure sur la colonne de droite du tableau précédent.

Une détermination principale du facteur (1 – R) a été effectuée pour chaque élément, pour la valeur de la haute tension la plus couramment utilisée en microanalyse : 30 kV pour l'or et le cuivre, et 15 kV pour l'aluminium. Dans ces conditions la précision obtenue varie de 2 à 4 % ; elle est sensiblement moins bonne (4 à 8 %), pour les autres conditions expérimentales en raison du nombre plus réduit de mesures ; néanmoins, la meilleure précision atteinte pour l'aluminium à 15 kV, s'explique aussi par les conditions opératoires optimales réunies : taux de comptage suffisant, associé à une valeur relativement faible de l'absorption (lames de 0,7 mg/cm^2 d'épaisseur).

L'importance de l'absorption est moins grande pour les autres éléments, et des lames d'épaisseur constante ont pu être utilisées aux différentes tensions.

La dispersion des résultats peut être attribuée à un certain nombre de facteurs, que nous allons examiner successivement : les uns sont classiques (erreur statistique liée au comptage), les autres sont propres au montage (état de surface de la cavité, centrage, variations d'épaisseur et d'orientation de la lame).

1/ Précision statistique des comptages.

L'émission de photons est un phénomène aléatoire qui obéit à une loi de Poisson, et pour un taux de comptage N l'écart type relatif est

$$\frac{\sigma}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

La détermination d'une intensité se fait par mesure de la hauteur de la raie diminuée de la mesure du fond continu. L'écart type sur la différence est de la forme

$$\sigma = \sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}$$

où σ_1 et σ_2 sont les écarts types sur la mesure de la raie et du bruit de fond.

Pour un temps de comptage t et un rapport raie sur bruit de fond r on obtient :

$$\sigma = \sqrt{Nt\left(1 + \frac{1}{r}\right)} \sim \sigma_1\left(1 + \frac{1}{2r}\right) \qquad (12)$$

Pour un rapport r = 20 (LiF irradié Au Lα 30 kV), on atteint une précision de 1 % avec $\sqrt{Nt} = 200$, ce qui définit le temps de comptage, soit :

- t = 25 s pour N = 1 600 cps/sec (LiF – Cu Kα = 30 kV)
- t = 2 mn pour N = 300 cps/sec (mica – Al Kα = 15 kV)

Dans ces conditions de détection les plus défavorables, le temps de comptage n'excède jamais quelques minutes.

2/ Etat de surface du fond de la cavité.

Des travaux antérieurs ont montré que le phénomène de rétrodiffusion était particulièrement sensible à l'état de surface de la cible [Kanter, (1957)].

La contamination, dépôt de matières carbonées provoqué par crackage des huiles de pompes primaire et secondaire et d'épaisseur croissante avec le temps, peut également dans certains cas jouer un rôle non négligeable ; les électrons sont ralentis dans cette couche, d'autant plus que leur énergie est faible, et l'intensité émergente diminue en fonction de la durée de contamination.

Pour l'or et le cuivre, ce phénomène peut être négligé en raison des temps de comptage très courts et du domaine de tension utilisé (15 à 30 kV).

Pour l'aluminium à 10 kV, la perturbation devient importante et il faut en tenir compte.

Pour un temps de comptage de 30 minutes et un courant de 40.10^{-9} A, la baisse d'intensité dans la zone contaminée atteint 30 % ; elle n'excède pas 3 % au bout des dix premières minutes.

On peut réduire la contamination en approchant une pièce refroidie du point d'impact : les molécules organiques sont fixées sur la paroi froide. Dans le cas présent, une plaquette de cuivre, percée d'un trou d'un millimètre de diamètre pour la visée optique et le passage du faisceau et reliée à un réservoir d'azote liquide, est placée à 2 millimètres au-dessus de l'échantillon.

Un tel montage réduit la contamination dans une proportion de 70 %.

Pratiquement la détermination du facteur (1 – R) s'effectue de la manière suivante :

a) le dispositif anticontamination étant en place, on mesure I_1 sur la cible,

b) le dispositif étant escamoté, on détermine I_o sur le témoin qui est déplacé à vitesse constante pour éviter l'effet de contamination.

3/ Centrage du trou au-dessus de la cavité.

L'angle d'émergence du rayonnement X varie en fonction du point d'impact du faisceau ; son absorption dans la cible dépend donc de l'excentrement du trou au-dessus de la cavité, et le centrage doit être aussi précis que possible : la technique expérimentale permet de le réaliser à dix microns près.

Si l'on effectue une exploration diamétrale xx' d'une cible dépourvue de lame (figure 21 a),

on obtient, aux variations du coefficient total de rétrodiffusion près, le profil de variation de l'absorption des rayons X émis le long de l'arc (figure 21 b). Les photons de la zone A (figure 21 c) sont en moyenne moins absorbés que ceux de la zone B ; la différence par rapport à l'absorption moyenne est d'autant plus marquée que l'émission a lieu loin de l'axe y'. Tout écart par rapport à l'axe du point d'impact entraîne donc une majoration (zone A) ou une diminution (zone B) apparente d'intensité.

Néanmoins cet effet est, pour plusieurs raisons, moins important qu'il n'apparaît sur la figure 21 :

a) La profondeur moyenne de pénétration des électrons rétrodiffusés dans la cible étant plus faible que celle des électrons incidents, la correction d'absorption est donc moindre,

b) La fraction la plus importante du rayonnement est émise au voisinage du faisceau : si l'on suppose pour les électrons rétrodiffusés une loi de distribution spatiale en cosinus, un calcul simple montre que la proportion d'entre eux frappant la lame à une distance du faisceau supérieure à 100 microns est de l'ordre de 5 %. L'effet d'absorption remarqué dans les régions M et M' de la cible est ainsi, en moyenne, vingt fois plus faible qu'il n'apparaît sur la figure 21.

c) Les effets des zones A et B se compensent partiellement.

4/ Sensibilité du montage à l'orientation de la lame.

La lame témoin est placée perpendiculaire au faisceau afin de réduire l'incertitude sur I_2, tandis que celle qui couvre la cavité est horizontale. On peut calculer l'influence d'une légère variation angulaire $\Delta\theta$ de la position de cette dernière lame sur la mesure du facteur de rétrodiffusion.

De la relation

$$(1 - R) = \frac{I_1 - I_2}{I_1}$$

on tire

$$\frac{\Delta(1 - R)}{1 - R} = \frac{\Delta I_1}{I_1 - I_2} + \frac{\Delta I_1}{I_1}$$

Le second terme étant négligeable devant le premier, on en déduit :

$$\Delta (1 - R) \sim \frac{\Delta I_1}{I_1} \qquad (13)$$

I_1 est mesurée par rapport à I_o, leur rapport K étant de la forme :

$$K = \frac{I_o}{I_1} = \exp (k \operatorname{cosec} \theta) \qquad (14)$$

où θ est l'angle d'émergence des rayons X à la sortie de la lame. Une variation $\Delta\theta$ de la position de celle-ci entraîne une variation ΔK

$$\frac{\Delta K}{K} = \text{Log } K \,.\, \text{Cotg } \theta \,.\, \Delta\theta \qquad (15)$$

Dans le cas de l'or par exemple, un décalage angulaire de la lame de 1° entraîne une variation $\frac{\Delta K}{K}$ de 1 % environ. D'après la relation (13), cet écart se retrouve en valeur absolue sur le facteur $(1 - R)$:

$$\Delta (1 - R) = 0,01$$

Si $(1 - R) = 0,22$ (Au Lα, 20 kV), l'erreur relative sur le facteur de rétrodiffusion est de 5 %.

En fait, le positionnement de la cible s'effectue avec une précision angulaire très supérieure à 1°. En effet, la lame est ajustée en position horizontale dans le micro-analyseur grâce au microscope optique incorporé : l'opération est réalisée à la profondeur de champ près, soit 15 microns environ. Une lame de 3 millimètres de diamètre peut donc être mise en place avec une précision

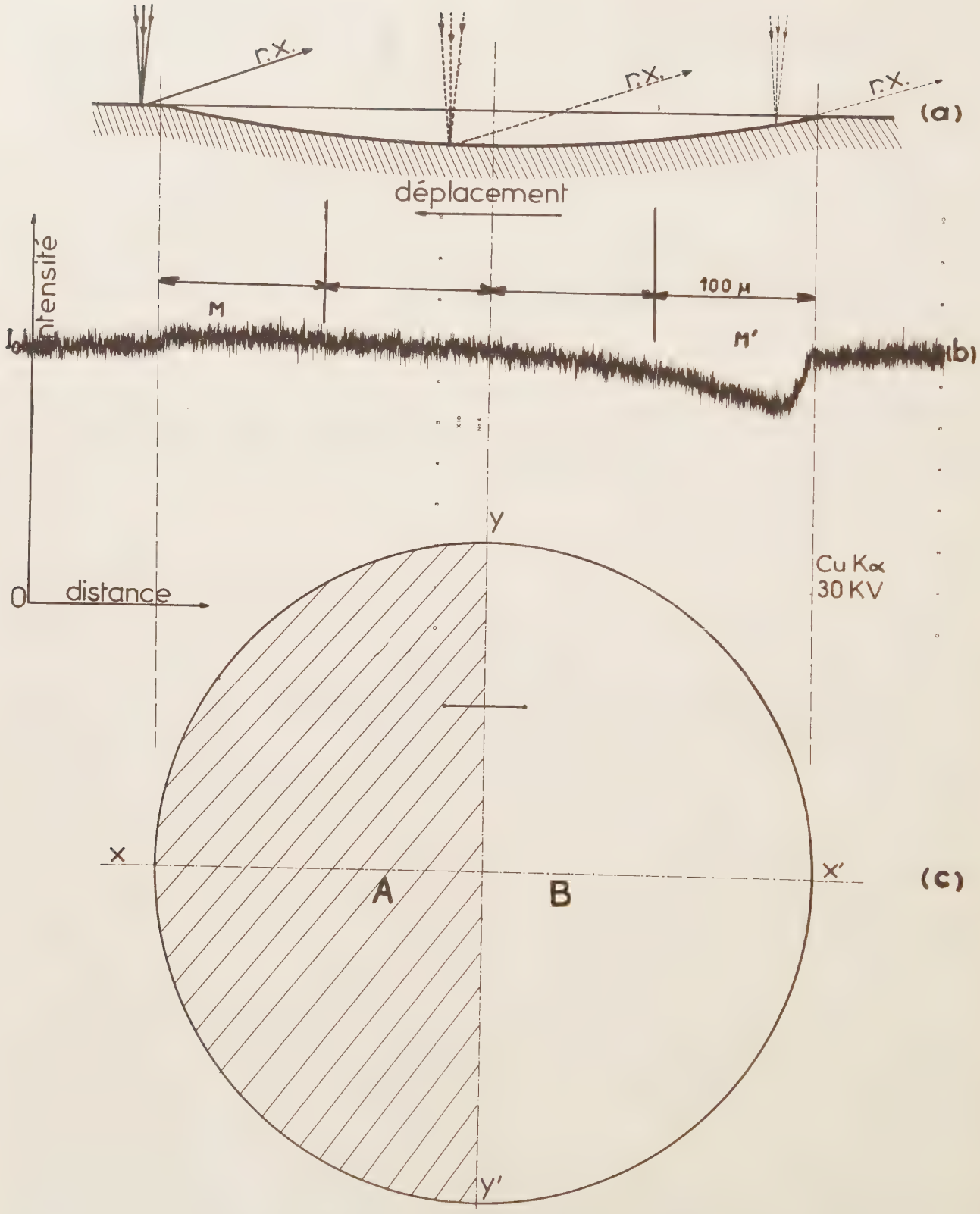


Figure 21 - Variation de l'absorption des rayons X d'un point à un autre de la cible.

angulaire de $\frac{5}{3}\ 10^{-3}$ rds, soit sensiblement 0,1 degré ; sa planéité doit bien entendu être suffisante pour que n'interviennent pas des désorientations locales supérieures à cette valeur.

CHAPITRE II

CALCULS DE CORRECTIONS ET RÉSULTATS CORRIGÉS

Le rayonnement X issu de la cavité est absorbé par la lame qui recouvre la cible ; la correction principale d'absorption a pu être évitée en plaçant sur le trajet des rayons X issus du témoin, une lame de même nature et de même épaisseur (figures 18 et 19) ; il reste cependant à tenir compte de divers facteurs d'ordre supérieur. Ceux-ci comprennent essentiellement la correction de fluorescence due au rayonnement de fond continu, et une correction secondaire d'absorption.

I - CORRECTION DE FLUORESCENCE -

Le ralentissement des électrons dans un matériau massif s'accompagne de l'émission d'un rayonnement de fond continu ; celui-ci est partiellement absorbé dans l'anticathode elle-même, et contribue à l'excitation d'un rayonnement de fluorescence qui renforce l'intensité caractéristique due à l'ionisation directe.

Le rayonnement de fond continu qui prend naissance dans la cible, peut être réparti en une fraction dirigée vers le bas qui est absorbée dans la cible, et une fraction dirigée vers le haut qui est partiellement absorbée dans la lame. La première donne naissance à un rayonnement de fluorescence d'intensité If_1 dans la cible, la seconde à un rayonnement If_2 dans la lame (figure 22).

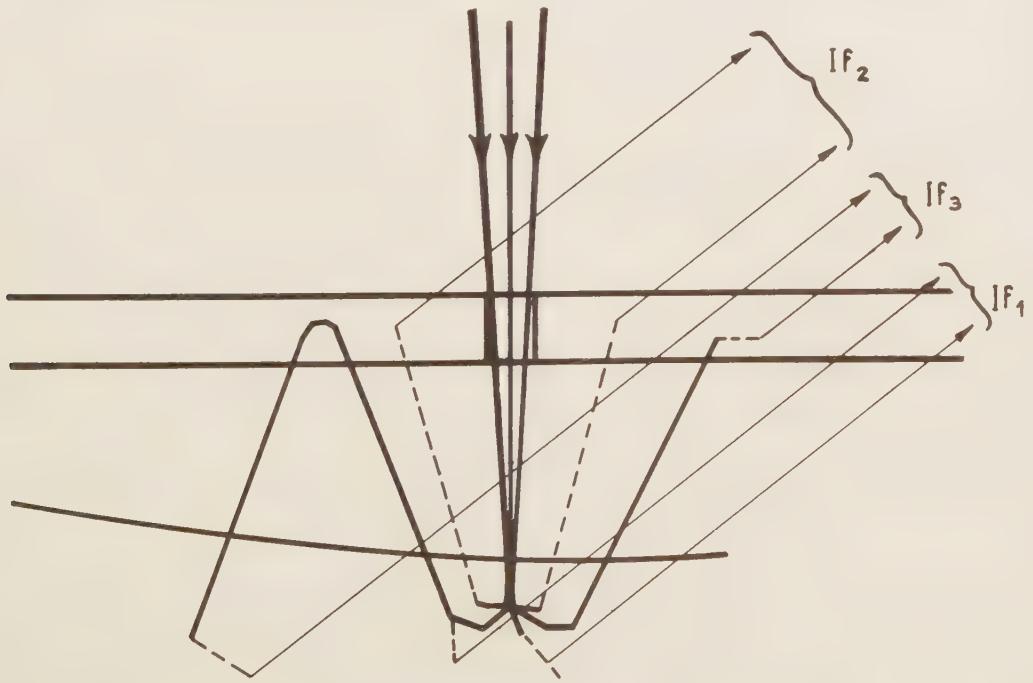


Figure 22 - Répartition du rayonnement de fluorescence.
——— Electrons
- - - - Photons de fond continu
_____ Photons caractéristiques de fluorescence.

De plus, le rayonnement de fond continu dû au ralentissement des électrons rétrodiffusés apparaît dans la lame et dans la cible et y donne naissance à un rayonnement de fluorescence d'intensité globale If_3.

L'intensité totale de fluorescence $If = (If_1 + If_2 + If_3)$ contribue au renforcement de I_1 intensité caractéristique recueillie à partir de l'échantillon ; l'intensité de fluorescence If_1 se retrouve dans le témoin et participe à I_2. La différence $I_1 - I_2$ est donc indépendante de la valeur de If_1, et en première approximation l'influence de celle-ci sur le facteur $(1 - R)$ peut être négligée.

Il reste à déterminer les deux autres composantes de If.

1/ Détermination de If_2

Cette intensité peut s'exprimer sous une forme analytique en calculant l'intensité de fond continu absorbée par un petit volume annulaire de la lame, d'épaisseur $d(\rho z)$ et situé à la profondeur (ρz) (figure 23) :

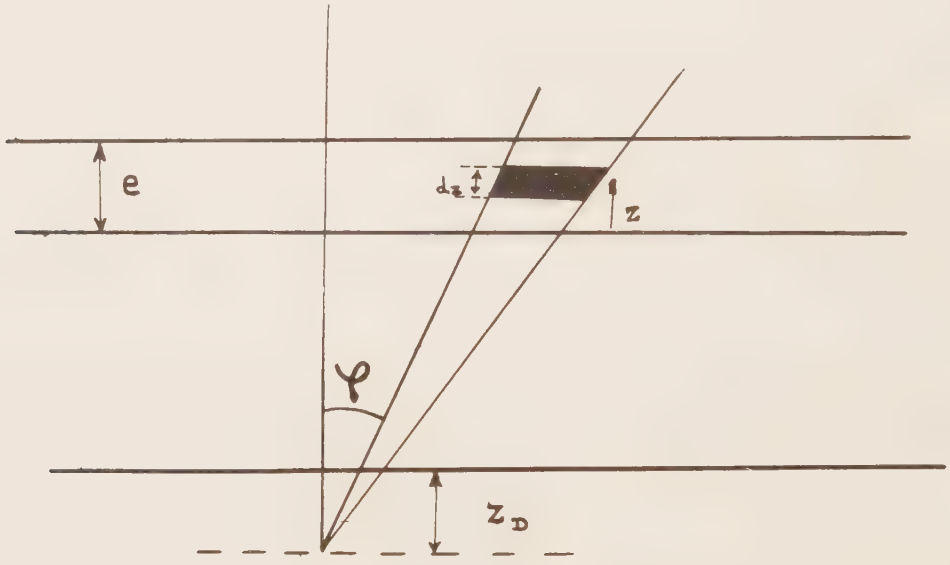


Figure 23 - Calcul de la correction de fluorescence.

$$dI = \frac{\mu_\lambda \rho dz}{\cos \varphi} \frac{1}{2} I_\lambda^c \sin \varphi d\varphi \exp - \frac{\rho \mu_\lambda (z_D + z)}{\cos \varphi} d\lambda \qquad (16)$$

où

z_D désigne la profondeur moyenne d'émission du rayonnement de fond continu,

μ_λ le coefficient d'absorption de la longueur d'onde λ dans l'échantillon,

$I_\lambda^c d\lambda$ l'intensité du rayonnement de fond continu émis par l'anticathode dans une bande de largeur $d\lambda$.

L'intensité de fluorescence à la sortie de la lame s'écrit alors :

$$dIf_2 = \frac{\Omega}{4\pi} \frac{1}{2} I_\lambda^c d\lambda \sin \varphi d\varphi \exp - \left[\frac{\rho \mu_\lambda (z_D + z)}{\cos \varphi} \right] \frac{\mu_\lambda \rho dz}{\cos \varphi} \cdot \frac{r - 1}{r} w \exp - [\mu_A \rho (e - z) \operatorname{cosec} \theta] \qquad (17)$$

où

μ_A est le coefficient d'absorption de l'élément A pour la radiation caractéristique de A considérée,

w le rendement de fluorescence pour le niveau considéré de l'élément A,

r le rapport des coefficients d'absorption de A, de part et d'autre de la discontinuité d'absorption,

θ l'angle d'émergence du rayonnement X de fluorescence,

e l'épaisseur de la lame.

Une première intégration par rapport à la variable z conduit à une expression de la forme :

$$dIf_2 = \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \frac{1}{2} \cdot w \cdot \frac{r-1}{r} I_\lambda^c \, d\lambda \mu_\lambda \frac{\sin\varphi}{\cos\varphi} d\varphi \cdot \exp - \left[\frac{\mu_\lambda \rho z_D}{\cos\varphi} + \mu_A \rho e \operatorname{cosec}\theta \right] \frac{1 - \exp - \left[\rho e \left(\frac{\mu_\lambda}{\cos\varphi} - \mu_A \operatorname{cosec}\theta \right) \right]}{\frac{\mu_\lambda}{\cos\varphi} - \mu_A \operatorname{cosec}\theta} \qquad (18)$$

L'intégration par rapport à φ s'effectue grâce aux fonctions exponentielles intégrales :

$$dIf_2 = \frac{\Omega}{4\pi} \frac{1}{2} w \frac{r-1}{r} \cdot I_\lambda^c \, d\lambda \frac{\mu_\lambda}{\mu_A \cos\theta} \Big\{ - E_i - [\mu_\lambda \rho (z_D + e)] + e^{-\mu_A \rho e \cos\theta} E_i - (\mu_\lambda \rho z_D) + e^{-\mu_A \rho (z_D + e) \cos\theta} \cdot \left[E_i - \left\{ \mu_\lambda \rho (z_D + e) \left(1 - \frac{\mu_A \cos\theta}{\mu_\lambda} \right) \right\} - E_i - \left\{ \mu_\lambda \rho z_D \left(1 - \frac{\mu_A \cos\theta}{\mu_\lambda} \right) \right\} \right] \Big\} \qquad (19)$$

Nous avons porté sur un même graphique (figure 24) l'intensité dIf ainsi calculée en fonction de la longueur d'onde (courbe b), et l'intensité principale de fluorescence dIf_2 calculée selon la méthode de Hénoc (courbe a) [Hénoc (1962)] pour la raie Au Lα à 30 kV.

L'intégration graphique en λ fournit :

$$\frac{If_2}{If_1} = 0,45$$

Le même calcul conduit à un rapport de 0,42 pour le cuivre à 30 kV, de 0,43 et 0,39 respectivement pour l'or et le cuivre à 15 kV.

Dans le cas de l'aluminium, plusieurs facteurs n'étant pas connus, le rapport a été obtenu par extrapolation des résultats précédents, ce qui conduit aux valeurs suivantes :

$$\frac{If_2}{If_1} = 0,40 \quad \text{à} \quad 20 \text{ kV}$$

et

$$\frac{If_2}{If_1} = 0,35 \quad \text{à} \quad 10 \text{ kV}$$

Les mesures antérieures [Hénoc (1962), Hénoc et Kirianenko (1963)] ont permis de déterminer le rapport k de l'intensité principale de fluorescence If_1 à l'intensité I_o due à l'ionisation directe :

Matériau	k
Al	0,02
Cu	0,03
Au	0,038

L'intensité de fluorescencé If_2 peut alors être exprimée en fonction de I_o :

Aluminium, 15 kV $\quad If_2 = 0,008\ I_o$

Cuivre, 30 kV $\quad If_2 = 0,013\ I_o$

Or, 30 kV $\quad If_2 = 0,017\ I_o$

2/ Détermination de If_3.

Un calcul analogue permet d'estimer If_3 ; cette intensité prend naissance à la fois dans la lame et dans la cible, la contribution de la seconde étant toutefois négligeable devant la première ; celle-ci est elle-même de faible importance devant l'intensité If_2, et l'intensité de fluorescence If_3 peut ainsi en première approximation être négligée. Dans le cas de l'or à 30 kV par exemple, le calcul fournit $If_3 = 0,1\ If_1$, ce qui peut être négligée devant If_2.

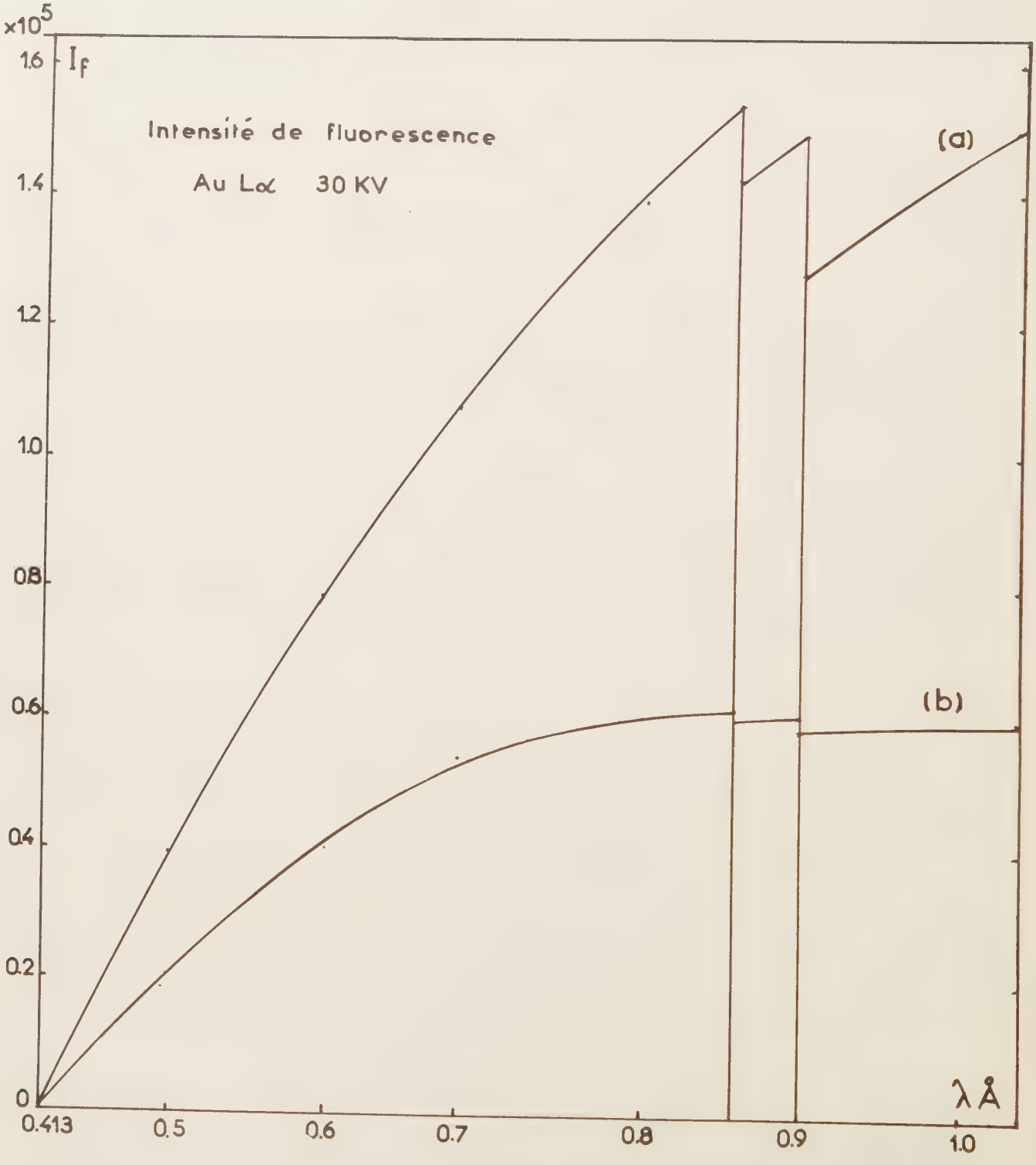


Figure 24 - Détermination du rapport $\frac{If_2}{If_1}$.

Les valeurs de If_2 permettent donc de calculer la correction de fluorescence à appliquer à (1 – R). Celle-ci est fonction des conditions expérimentales, et une valeur moyenne en a été déterminée pour chaque élément et pour chaque tension.

Le tableau suivant fournit dans chacun des cas la valeur absolue de la correction :

	10 kV	10 kV	20 kV	30 kV
Al Kα	2,2 %	2,2 %	2 %	
Cu Kα		1,5 %	1,5 %	1,5 %
Au Lα		4 %	3 %	2,8 %

La correction est particulièrement importante pour l'or. L'intensité du rayonnement de fond continu, responsable du rayonnement de fluorescence, est en effet une fonction croissante du nombre atomique de la cible.

II - CORRECTION SECONDAIRE D'ABSORPTION -

Dans l'énoncé du résultat expérimental, nous avons implicitement supposé que l'émission dans la lame prenait naissance sur sa face inférieure, c'est-à-dire qu'elle était absorbée dans le rapport expérimental A_2, obtenu à partir du facteur de transmission T_2 de la lame, mesuré sur le témoin

$$T_2 = (1 - A_2) = \frac{I_2}{I_o} \tag{20}$$

Les électrons rétrodiffusée une fois ou trois fois pénètrent dans la lame à une certaine profondeur qui dépend de leur énergie et de leur angle d'incidence. Le rayonnement X qu'ils engendrent traverse une épaisseur moindre de matériau, et se trouve ainsi atténué dans un rapport $A_2' < A_2$; le facteur de transmission correspondant, qui reste à déterminer, s'écrit :

$$T_2' = (1 - A_2') \tag{21}$$

L'intensité émergeant de la lame doit donc être corrigée dans le rapport $\frac{T_2}{T_2'}$.

Evaluation du facteur de transmission T_2'.

La contribution à l'intensité totale d'une couche de matériau $d(\rho z)$ située à la profondeur (ρz) dans la lame (ayant pour origine sa face inférieure) est de la forme :

$$\varphi_1(\rho z)\, d(\rho z)$$

Si $\varphi_1(\rho z)$ est la fonction qui exprime la distribution en profondeur du rayonnement caractéristique dans la lame. L'absorption entre le point d'émission et l'abscisse z = e, épaisseur de la lame, se traduit par un rayonnement émergent, correspondant à l'émission de la couche $d(\rho z)$, de la forme :

$$\varphi_1(\rho z) \exp -\left[\left(\frac{\mu}{\rho}\right) \rho (e - z) \operatorname{cosec} \theta\right] d(\rho z)$$

l'intensité totale émergeant de la lame étant alors :

$$\int_o^e \varphi_1(\rho z) \exp -\left[\left(\frac{\mu}{\rho}\right) \rho (e - z) \operatorname{cosec} \theta\right] d(\rho z) \tag{22}$$

le rapport des intensités émergente et engendrée dans la lame s'écrit :

$$T_2' = \frac{\int_o^e \varphi_1(\rho z) \exp -\left[\left(\frac{\mu}{\rho}\right) \rho (e - z) \operatorname{cosec} \theta\right] d(\rho z)}{\int_o^e \varphi\ (\rho z)\, d(\rho z)}$$

$\varphi_1(\rho z)$ étant une fonction différente de la fonction $\varphi(\rho z)$ qui exprime la distribution en profondeur du rayonnement caractéristique dans un matériau massif bombardé par un faisceau d'électrons monoénergétiques.

Cependant, pour calculer ces intégrales, il est possible d'utiliser les fonctions $\varphi(\rho z)$ existantes, si l'on remarque que les électrons rétrodiffusés se trouvent dans un état comparable à celui des électrons dans la matière à une certaine profondeur ; il suffit d'intégrer les courbes $\varphi(\rho z)$ entre cette profondeur et l'épaisseur e de la lame.

En réalité, s'il est difficile de connaître avec précision cette limite inférieure d'intégration, on peut essayer de l'encadrer par deux valeurs limites.

Si on définit la profondeur de complète diffusion z_d comme celle à partir de laquelle il existe autant d'électrons dont le trajet se poursuit vers le haut que vers le bas, on peut considérer dans une première hypothèse, que les électrons rétrodiffusés ont à peu près la même distribution en énergie et en direction que ceux qui ont pénétré dans la cible jusqu'à la profondeur $2z_d$ [Castaing (1960)].

Cette hypothèse néglige toutefois la possibilité pour certains électrons d'être rétrodiffusés en surface sans perte notable d'énergie, et pour ces électrons une meilleure approximation consiste à utiliser directement la fonction $\varphi(\rho z)$ à 30 kV intégrée de zéro à l'infini.

En d'autres termes, la première évaluation concerne la fraction des électrons ayant subi le processus de diffusion multiple, la seconde les électrons rétrodiffusés par choc élastique à grand angle au voisinage de la surface du matériau.

De récents travaux ont montré que les contributions respectives à la rétrodiffusion des processus de diffusion et de simple réflexion sont sensiblement égales [Cosslett et Thomas (1964-1965)].

Le calcul de la correction a été effectué séparément avec ces deux hypothèses, et la valeur moyenne des deux résultats a été retenue.

Ainsi, pour le cuivre à 30 kV ($T_2 = 0,68$), on obtient respectivement :

$$\text{pour} \quad \int_{2z_d}^{e} \varphi(\rho z) \quad , \quad T_2' \text{ min} = 0,705$$

$$\text{pour} \quad \int_{o}^{e} \varphi(\rho z) \quad , \quad T_2' \text{ max} = 0,755$$

la valeur moyenne étant $\overline{T_2'} = 0,73$.

La moyenne des deux estimations retenue comme valeur du facteur de transmission ne correspond à aucune réalité physique ; un tel choix peut toutefois se justifier par le calcul théorique suivant :

Calcul théorique de T_2'.

Le rapport T_2' des intensités transmise et engendrée dans la lame peut s'exprimer sous forme analytique :

soit

$W_R = \frac{E_R}{E_o}$ l'énergie relative des électrons rétrodiffusés,

$Q(E)$ la section efficace d'ionisation du matériau bombardé,

$\frac{d^2\eta}{dW_R\, d\Omega}\, dW_R\, d\Omega$ le nombre d'électrons rétrodiffusés dans l'angle solide $d\Omega$ et dont l'énergie est comprise entre $W_R E_o$ et $W_R (E_o + dW_R)$; le nombre d'ionisations produites par ces électrons le long du trajet dx dans la lame est de la forme :

$$dN = \frac{d^2\eta}{dW_R\, d\Omega}\, Q(E)\, d W_R\, d\Omega\, dx \qquad (24)$$

Le nombre de photons engendrés sur le même trajet est proportionnel à dN et l'intensité X émergente correspondante s'écrit :

$$dN' = \frac{d^2\eta}{dW_R\, d\Omega} \cdot Q(E) \exp - [k (e - z) \operatorname{cosec} \theta]\, dW_R\, d\Omega\, dx \qquad (25)$$

On peut utiliser pour section efficace d'ionisation l'expression de Mott et Massey :

$$Q(E) = \frac{k_1}{E\,E_K} \cdot \text{Log}\, k_2 \frac{E}{E_K} = \frac{k_1}{E_K^2} \frac{W_K}{W} \text{Log} \frac{k_2 W}{W_K} \qquad (26)$$

$W = \frac{E}{E_o}$ désigne l'énergie relative de l'électron rétrodiffusé dans la lame

La relation (25) peut alors s'intégrer si l'on admet trois hypothèses simplificatrices (figure 25) :

- La première consiste à prendre pour distribution spatiale des électrons rétrodiffusés une loi de Lambert ; l'expression (25) devient alors :

$$dN' = 2\pi \sin\Omega \cdot \cos\Omega \frac{d\eta}{dW_R} \cdot Q(E) \cdot \exp - [k\,(e - z)\,\text{cosec}\,\theta]\, d\Omega\, dW_R\, dx \qquad (27)$$

- La seconde à utiliser pour le ralentissement la loi empirique de Thomson Whiddington : l'électron est supposé se déplacer en ligne droite dans le matériau, et sa perte d'énergie en fonction de la distance parcourue s'écrit :

$$E_R^2 - E^2 = c\rho x = \frac{c\rho z}{\cos\Omega} \qquad (28)$$

Le paramètre c dépendant à la fois de l'énergie des électrons incidents et du nombre atomique de la cible.

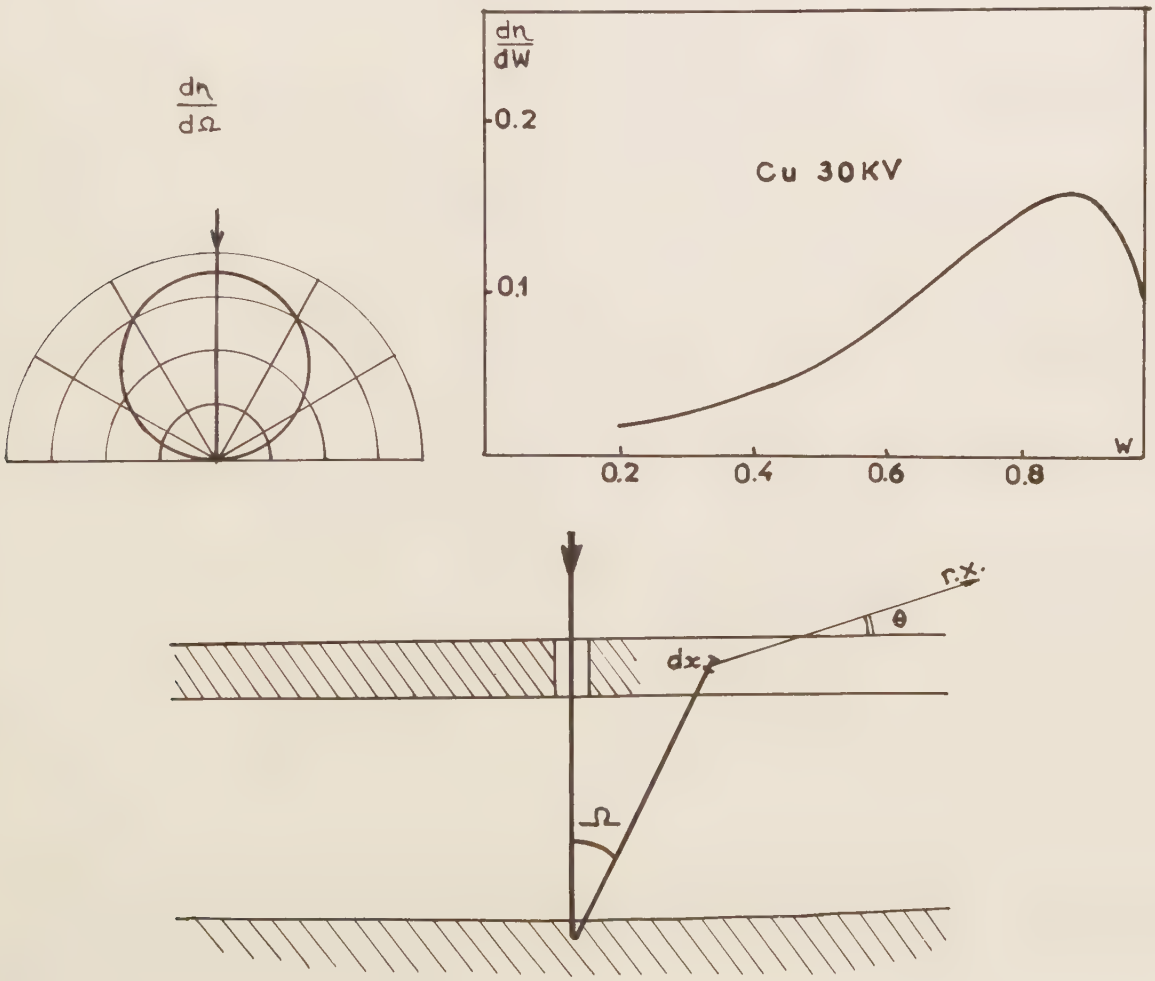


Figure 25 - Calcul de la correction mineure d'absorption.

- La troisième enfin, à appliquer une loi expérimentale de distribution énergétique des électrons rétrodiffusés [Bishop (1965)].

Les expressions (26) et (28) reportées dans (27) conduisent à l'équation générale suivante :

$$dN' = \frac{d\eta}{dW} \frac{\sin \Omega}{\sqrt{1 - \frac{K_3 \rho z}{\cos \Omega \, W_R^2}}} \cdot \mathrm{Log} \frac{k_2}{W_K} \sqrt{1 - \frac{K_3 \rho z}{\cos \Omega \, W_R^2}} \exp - [k \, (e - z) \, \mathrm{cosec} \, \theta] \, d\Omega \, dz \, dW_R \qquad (29)$$

où

$$K_3 = \frac{c}{E_o^2}$$

La difficulté principale réside dans le choix du paramètre c : plusieurs auteurs en ont donné des estimations divergentes [Whiddington (1912), Terril (1923), Klemperer (1925), Thomas (1961-1965)].

Suivant Green (1962) dans son estimation de ce paramètre, nous avons adopté pour c une valeur moyenne représentée par la courbe en trait plein de la figure 26. Celle-ci s'intercale entre les deux courbes déduites de l'expression théorique de Bethe pour l'aluminium et l'or.

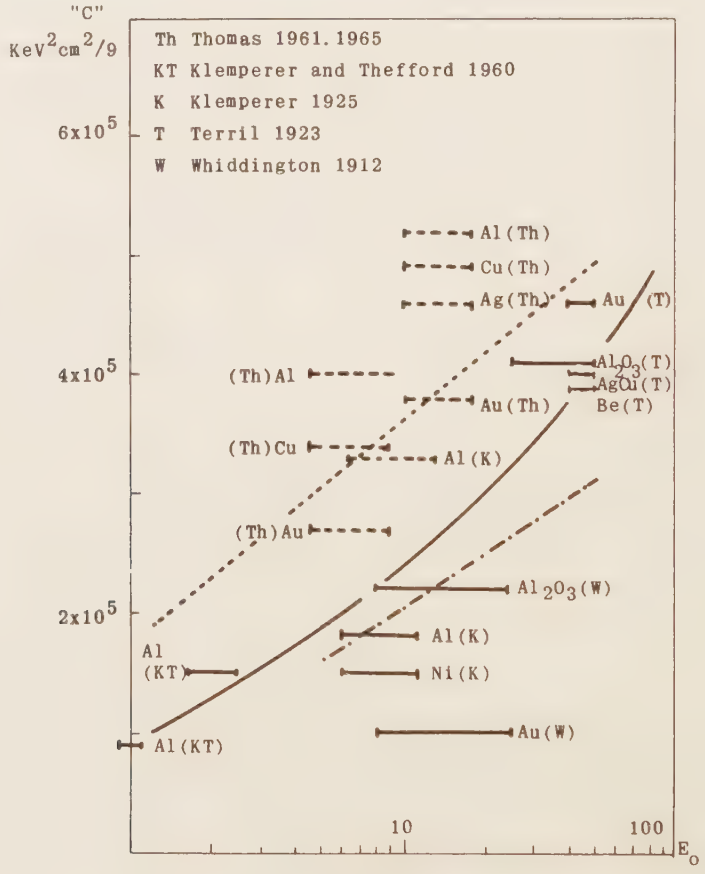


Figure 26 - Paramètre c de la loi de Thomson-Whiddington, d'après Green.
⟵ most probable energy
⟵ mean energy
----- Bethe-Al
—·—·— Bethe-Au
——— Green

Bien entendu, cette approximation ne se justifie que parce qu'elle s'applique à un calcul de correction secondaire.

L'expression (29) n'est cependant pas intégrable par les procédés classiques ; les données, programmées en Système Fortran, peuvent être introduites dans un ordinateur (IBM 7094) qui fournit le résultat de cette triple intégration.

Le calcul a été effectué dans le cas du cuivre à 30 kV ; le rapport de l'intensité émergente à l'intensité engendrée est de :

$$T'_{2t} = \frac{\int_{W_R} \int_{\Omega} \int_{z} dN'}{\int_{W_R} \int_{\Omega} \int_{z} dN} - 0,74$$

Ce résultat est très satisfaisant. Si on le compare à notre estimation antérieure :

$$T'_{2t} \sim \overline{T'_2} = 0,73$$

et

$$0,705 = T'_{2min} < T'_{2t} < T'_{2max} = 0,755$$

L'intensité du rayonnement émis dans la lame doit donc être corrigé dans le rapport

$$\frac{T_2}{T'_2} = \frac{0,68}{0,73} \quad \text{(Cu K}\alpha \text{ à 30 kV)}$$

Pour appliquer la correction, il reste encore à déterminer la proportion d'électrons rétrodiffusés absorbés dans la lame et dans la cible. Il est possible d'en donner une estimation à partir des courbes de distribution énergétique des électrons rétrodiffusés, en limitant le calcul à deux rétrodiffusions successives.

Les courbes de distribution énergétique de Kanter, pour une incidence normale, permettent de calculer l'énergie moyenne E_M des électrons rétrodiffusés "efficaces", c'est-à-dire d'énergie supérieure à E_1.

La proportion d'entre eux absorbée dans la lame au cours du second choc, ainsi que l'énergie moyenne des électrons rétrodiffusés deux fois est déduite des courbes de Kanter caractéristiques d'un émetteur isotrope ; le calcul est limité au troisième choc. L'intensité X correspondante est calculée en utilisant l'expression de Mott et Massey pour la section efficace d'ionisation.

Le calcul a été appliqué au cas du cuivre et de l'or pour différentes tensions ; en ce qui concerne l'aluminium, on peut considérer qu'en raison de la faible valeur du coefficient de rétrodiffusion (15 %), les électrons rétrodiffusés sont absorbés en totalité dans la lame.

Les résultats de la correction secondaire d'absorption sont les suivants :

	10 kV	15 kV	20 kV	30 kV
Al Kα	2 %	2,8 %	3,5 %	
Cu Kα		0	0,2 %	0,7 %
Au Lα		0	1,0 %	2,4 %

III - RESULTATS CORRIGES -

Les résultats expérimentaux corrigés de la fluorescence puis de l'absorption, fournissent les valeurs du facteur de rétrodiffusion pour des tensions comprises entre 10 et 30 kV, dans le cas de l'aluminium, du cuivre et de l'or.

Ces résultats sont les suivants :

	10 kV	15 kV	20 kV	30 kV
Al Kα	7,1 %	8,0 %	8,2 %	
Cu Kα		8,6 %	12,3 %	15,7 %
Au Lα		12,1 %	22 %	30,2 %

Le facteur de rétrodiffusion, fonction croissante du nombre atomique, varie également avec la tension accélératrice ; cependant il est plus significatif de considérer cette variation en fonction du taux d'excitation : la figure 27a pour le cuivre et l'or, la figure 27b pour l'aluminium, reproduisent l'évolution du facteur de rétrodiffusion en fonction de ce dernier paramètre.

a) Pour les faibles valeurs du taux d'excitation, (1 – R) semble tendre vers zéro ; néanmoins aucune mesure n'a pu être effectuée à un taux suffisamment faible pour permettre l'extrapolation avec certitude.

La valeur limite est d'ailleurs impossible à prévoir, le facteur de rétrodiffusion étant le rapport de deux intensités qui tendent l'une et l'autre vers zéro lorsque $\frac{E}{E_i}$ tend vers 1.

b) (1 – R) croît d'abord rapidement en fonction du taux d'excitation et tend vers un maximum pour les valeurs élevées de la variable.

Ce maximum, inaccessible expérimentalement dans le cas de l'or, est atteint au taux $\frac{E}{E_K} = 8$ dans le cas de l'aluminium.

Il est possible, en extrapolant nos résultats et en les comparant aux valeurs calculées par Green pour les forts taux d'excitation, d'obtenir un ordre de grandeur de la valeur limite atteinte dans le cas de l'or et du cuivre ; on obtient finalement

$$(1 - R_M) = 0,40 \quad \text{pour} \quad \text{Au L}\alpha$$
$$= 0,20 \quad \text{pour} \quad \text{Cu K}\alpha$$
$$= 0,08 \quad \text{pour} \quad \text{Al K}\alpha$$

Notons que ces valeurs sont nettement inférieures à celles du coefficient de rétrodiffusion η : ceci est bien normal car l'égalité ne pourrait avoir lieu que si les électrons rétrodiffusés avaient conservé toute leur énergie initiale.

c) Pour une valeur donnée du taux d'excitation, il est possible de représenter les variations du facteur (1 – R) en fonction du nombre atomique Z. Etant donné que nos mesures ont été effectuées en raie K pour le cuivre et l'aluminium, en raie L pour l'or, une telle représentation semble à priori peu significative. Elle se trouve justifiée au chapitre suivant où nous verrons qu'à taux d'excitation égal, la perte d'intensité X par rétrodiffusion est sensiblement la même pour les deux niveaux.

En même temps que cette courbe (figure 28-3), tracée pour un taux d'excitation égal à 3, nous avons représenté la fonction $(1 - R_M) = f(Z)$, limite vers laquelle tend la précédente aux forts taux d'excitation (figure 28-2).

Il est intéressant de comparer ces courbes à la fonction $\eta = f(Z)$ (figure 28-1).

La quantité $\xi = \frac{(1 - R)}{\eta}$ représente pour un élément donné, le rapport de la fraction d'intensité X perdue à la fraction d'électrons quittant la cible, c'est-à-dire l'efficacité relative en rayons X des électrons rétrodiffusés. On constate que c'est une fonction croissante du nombre atomique (figure 29). Les électrons rétrodiffusés par un élément lourd sont en effet en forte proportion "élastiques" donc plus efficaces que les électrons rétrodiffusés par un élément léger, pour lequel prévaut le processus de diffusion, à forte perte énergétique.

La quantité $\xi_M = \frac{(1 - R)_M}{\eta}$ définit, pour un élément donné, l'efficacité maximale des électrons rétrodiffusés (figure 29).

Les valeurs de celles-ci montrent combien est grossière l'approximation utilisée par certains auteurs [(Poole (1961), Kirianenko et coll. (1962), Calais (1964)] et qui consiste à remplacer pour

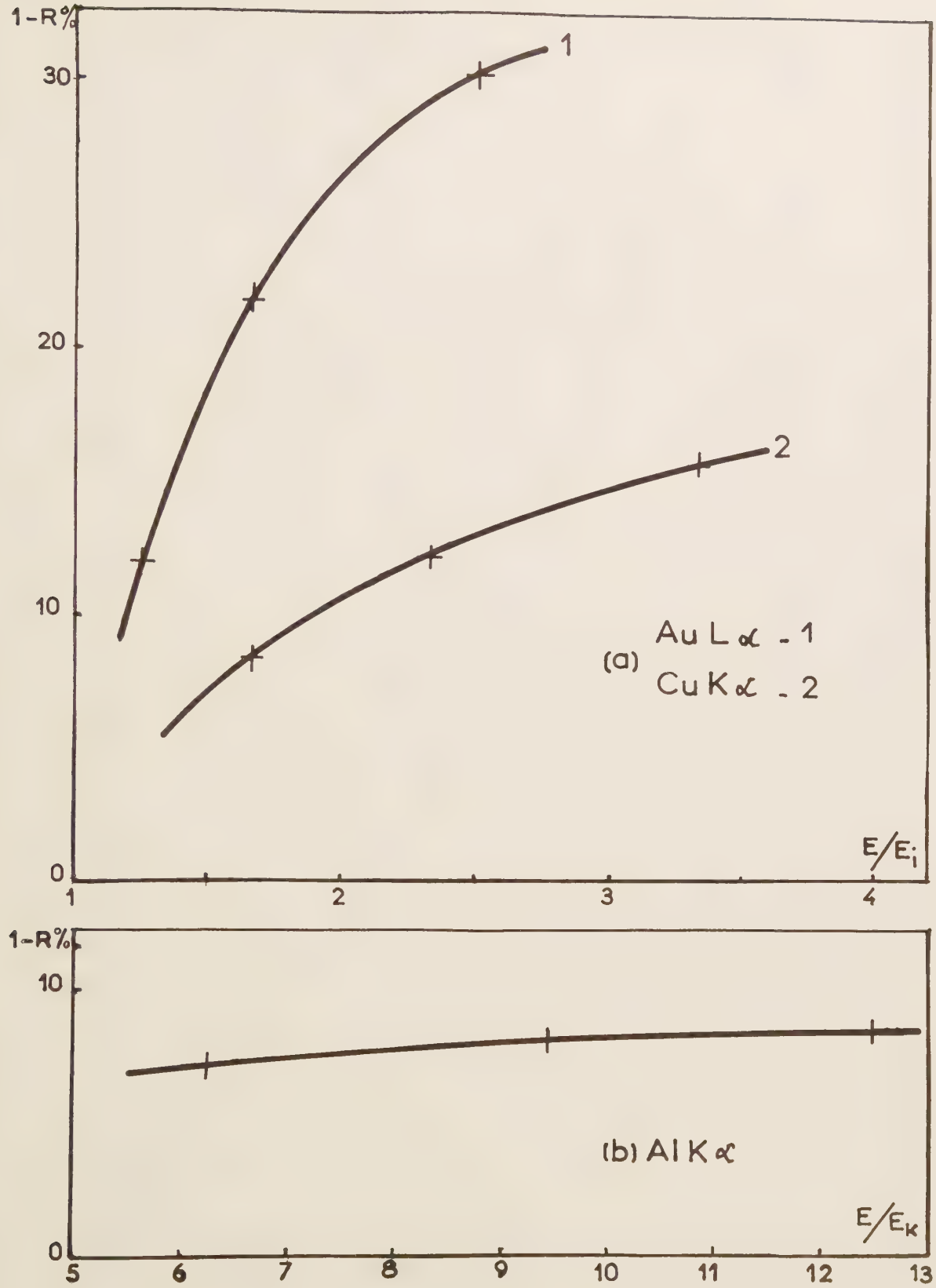


Figure 27 - Résultats corrigés.

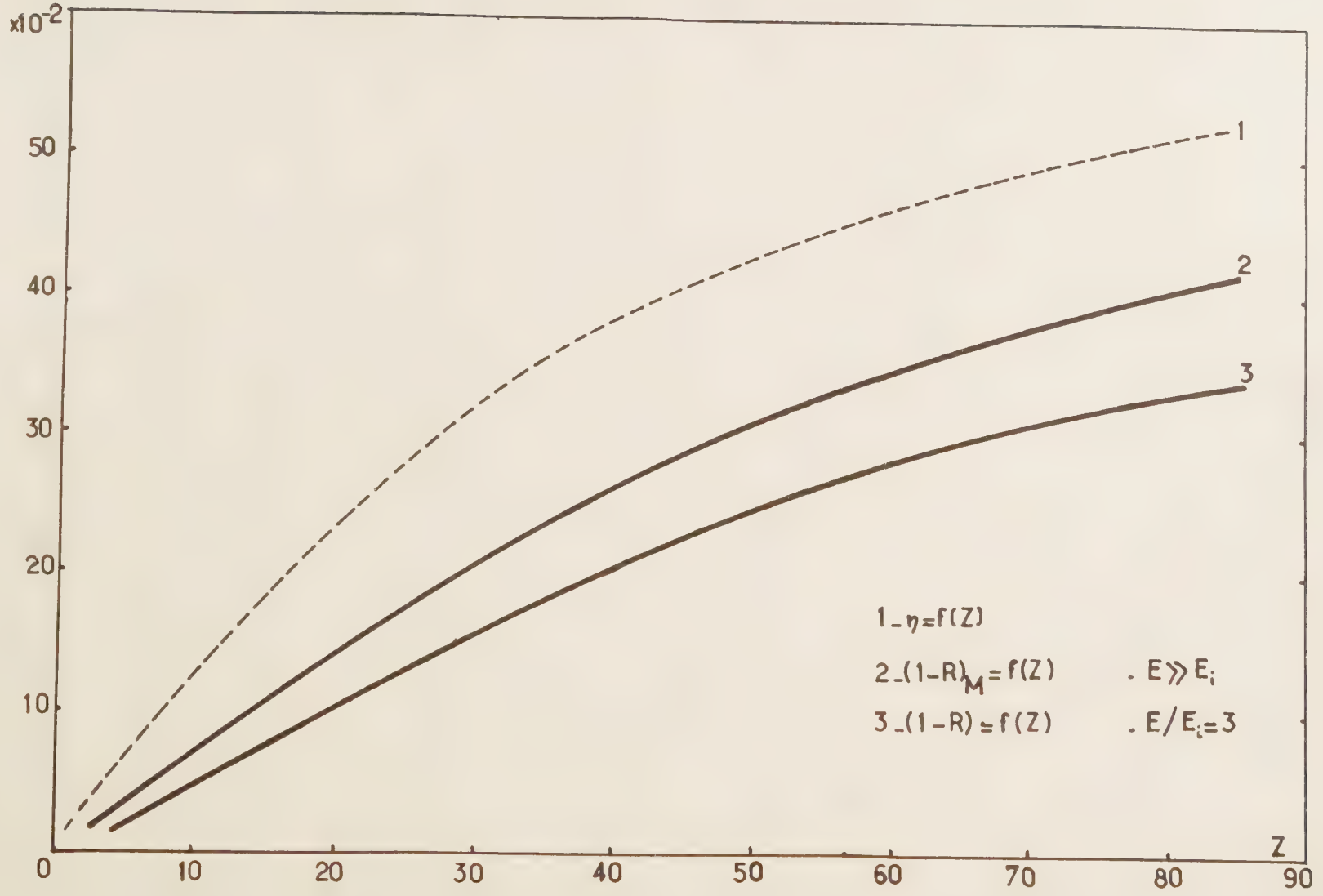


Figure 28 - Variation du facteur et du coefficient de rétrodiffusion en fonction du nombre atomique.

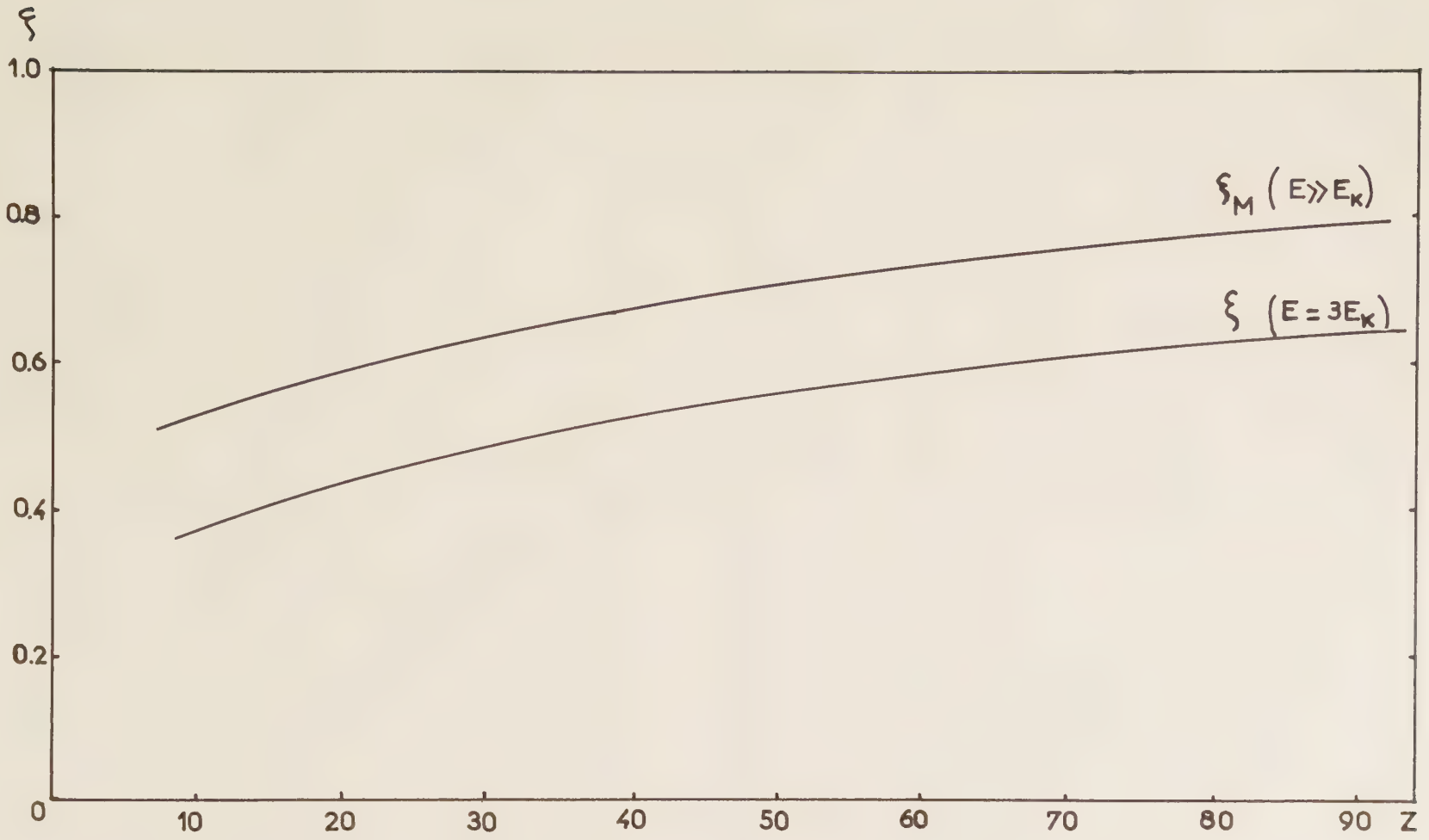


Figure 29 - Variation de "l'efficacité relative" des électrons rétrodiffusés en fonction du nombre atomique.

les forts taux d'excitation le facteur de rétrodiffusion R par le coefficient de rétrodiffusion η (ce qui revient à faire $\xi = 1$).

On constate (figure 29) que cette égalité n'est jamais vérifiée : pour un taux d'excitation de 3, l'efficacité relative des électrons rétrodiffusés est, dans le cas de l'uranium par exemple, inférieure à 0,65.

Etude critique des résultats.

a) La méthode.

Le montage expérimental permet de récupérer les électrons rétrodiffusés et de les faire contribuer au rayonnement X caractéristique. Cependant les conditions dans lesquelles est émis ce rayonnement sont sensiblement différentes de celles de l'émission à partir du matériau massif bombardé par un faisceau d'électrons : au ralentissement progressif subi dans l'anticathode, se substitue une succession de rétrodiffusions entre les deux parois.

Les rétrodiffusions intéressent les couches superficielles de la lame et de la cible, et la distribution des électrons de basse énergie s'en trouve probablement modifiée. Néanmoins en ce qui concerne l'intensité X caractéristique, le résultat final est identique : dans les deux cas on assiste à la conversion totale, avec un certain rendement propre à la radiation étudiée, d'une énergie E_0 en rayonnement X caractéristique.

L'intensité de ce rayonnement demeure cependant sensible à l'état de surface des deux parois : en particulier nous avons examiné le rôle que peut jouer dans certains cas la contamination.

b) Précision des résultats.

Les calculs de correction d'absorption et de fluorescence ont pu être effectués au prix de certaines approximations.

Dans le cas de la fluorescence, la plus importante consiste à négliger la contribution du rayonnement de fluorescence produit par les électrons rétrodiffusés. Nous avons estimé l'ordre de grandeur de l'intensité de fluorescence principale à

$$If_2 \sim \frac{If_1}{2}$$

la fraction négligée If_3 étant de l'ordre de

$$\frac{If_1}{10}$$

on peut considérer que la correction est obtenue à 20 % près, ce qui représente une incertitude de :

0,3 % pour Cu Kα à 30 kV
0,55 % pour Au Lα à 30 kV
0,3 % pour Al Kα à 15 kV

Le calcul de la correction secondaire d'absorption nous a conduit à une nouvelle détermination du facteur de transmission T_2 ; le domaine d'incertitude de T_2' est limité par les deux valeurs T_2' min et T_2' max, obtenues à partir des courbes $\varphi(\rho z)$. La valeur moyenne retenue est ainsi définie à environ 3 % près ; les incertitudes suivantes en résultent sur la correction secondaire d'absorption :

0,35 % pour Cu Kα à 30 kV
1,35 % pour Au Lα à 30 kV
1,40 % pour Al Kα à 15 kV

L'erreur absolue globale sur la détermination de (1 – R) s'obtient en ajoutant l'incertitude de calcul à l'incertitude expérimentale précédemment évaluée. Le tableau suivant en fournit le montant pour les différentes valeurs de (1 – R) :

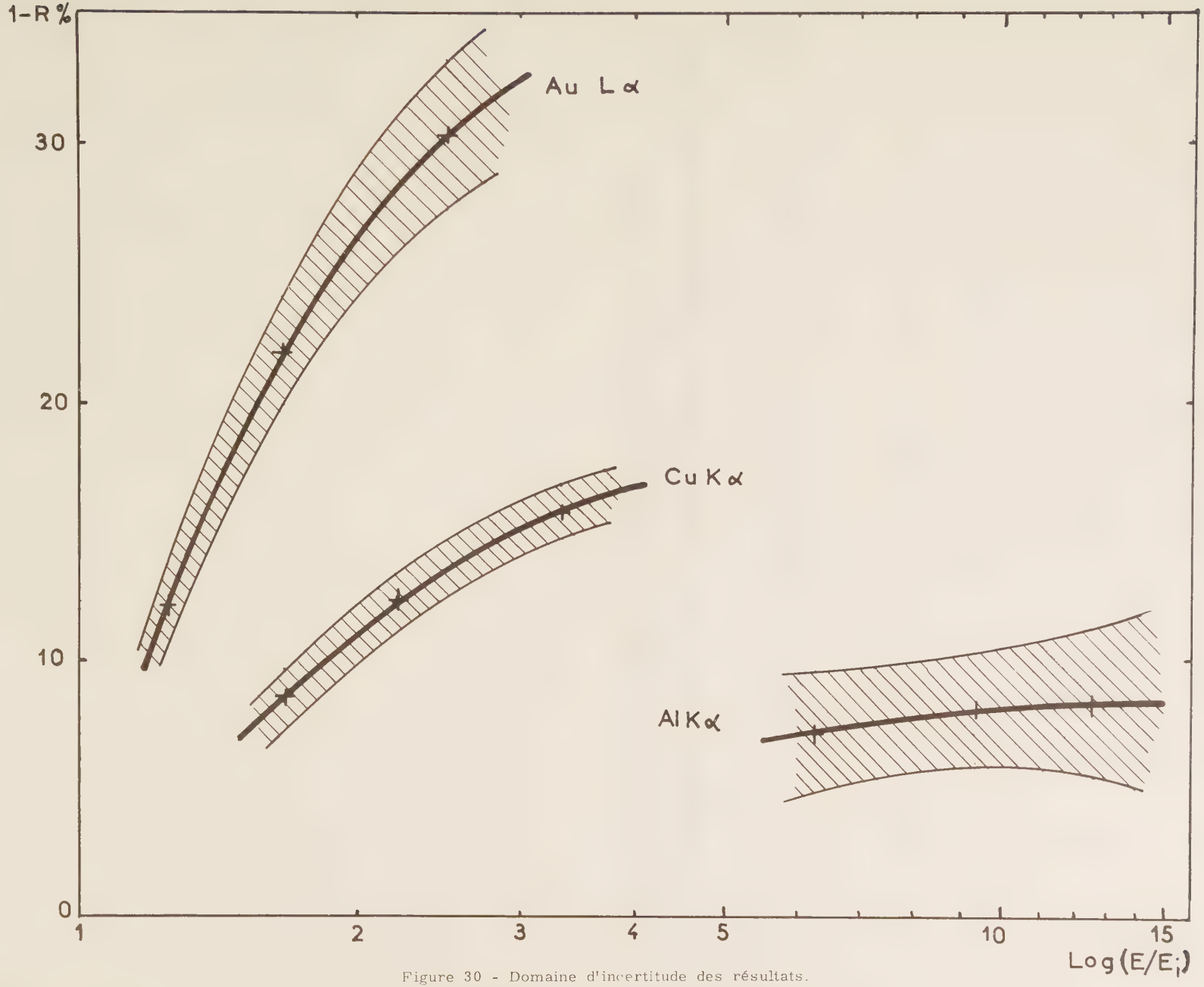


Figure 30 - Domaine d'incertitude des résultats.

	10 kV	15 kV			20 kV			30 kV	
	Al	Al	Cu	Au	Al	Cu	Au	Cu	Au
Incertitude absorption	1,0	1,4	-	-	1,7	0,1	0,5	0,35	1,35
Incertitude fluorescence	0,5	0,4	0,3	0,8	0,4	0,3	0,6	0,3	0,55
Incertitude expérimentale	0,9	0,5	0,8	0,9	0,8	0,8	1,0	0,4	1,0
Incertitude totale	2,4 %	2,3 %	1,1 %	1,7 %	2,9 %	1,2 %	2,1 %	1,1 %	2,9 %

L'ensemble des mesures du facteur de rétrodiffusion accompagnées de leurs marges d'erreur peut être transcrit sur un même graphique sous la forme :

$$(1 - R) = f (\text{Log } E/E_i) \qquad \text{(figure 30)}$$

Pour chaque série de mesures, on obtient ainsi un domaine de valeurs possibles (zone hachurée) du facteur de rétrodiffusion. L'élargissement de ces zones d'incertitude est particulièrement marquée pour les mesures soumises à de fortes corrections d'absorption (Al = 20 kV ; Au = 30 kV . En ce qui concerne l'aluminium, on assiste à un minimum pour 15 kV, pour les conditions expérimentales les plus favorables.

Si la précision relative obtenue est médiocre dans le cas de l'aluminium (25 % à 15 kV), elle est très satisfaisante pour le cuivre (8 % à 30 kV) et pour l'or (9 % à 30 kV).

Les résultats sont donc significatifs, et il est intéressant de les confronter avec les estimations antérieures du facteur de rétrodiffusion, obtenues par divers auteurs.

TROISIÈME PARTIE

DES DIFFÉRENTES MÉTHODES DE DÉTERMINATION DU FACTEUR DE RÉTRODIFFUSION

Un matériau A de densité ρ est bombardé par un faisceau d'électrons d'énergie E_o, et une fraction η d'entre-eux est rétrodiffusée.

Si E', ($E_K < E' < E_o$), désigne l'énergie d'un électron à la sortie de l'anticathode, le nombre d'ionisations en couche K produites par cet électron le long de son parcours dans la matière est de la forme :

$$n_K = \frac{N}{A} \int_{E_o}^{E'} \frac{Q_A(E)}{dE/d(\rho x)} \, dE \tag{30}$$

où

$Q_A(E)$ désigne la section efficace de A en couche K et

$dE/d(\rho x)$ la perte d'énergie par élément $d(\rho x)$ de parcours.

Le nombre de photons émis dans la raie Kα est proportionnel à n_K et s'écrit

$$I_{(A)} = k_A \frac{N}{A} \int_{E_o}^{E'} \frac{Q_A(E)}{dE/d(\rho x)} \, dE \tag{31}$$

Si l'électron n'est pas rétrodiffusé, l'intégration s'effectue jusqu'au seuil d'excitation E_K du matériau.

Le calcul complet de l'intensité engendrée à partir de la relation précédente peut être mené par différentes méthodes.

Il est possible d'intégrer les pertes d'énergie le long de chaque trajectoire en se fixant un modèle de pénétration des électrons dans la matière ; l'intégration s'arrête, pour la fraction rétrodiffusée, lorsque l'électron atteint la surface du matériau.

Une première simplification de la relation (31) conduit à l'expression

$$I_{(A)} = k_A R_A \frac{N}{A} \int_{E_o}^{E_K} \frac{Q_A(E)}{dE/d\rho x} \, dE \tag{32}$$

L'intégration s'étend jusqu'à l'énergie E_K pour tous les électrons, et le facteur R_A - déduit du facteur de rétrodiffusion $(1 - R_A)$ - tient compte globalement de la perte d'intensité X due aux électrons rétrodiffusés.

En se fixant un modèle de trajectoire, on tient compte implicitement du facteur de rétrodiffusion, mais sa détermination est néanmoins possible ; l'utilisation d'une expression du type précédent nécessite son calcul explicite.

Il existe enfin différentes méthodes simplifiées, proposées dans le cadre de la seconde approximation, qui permettent de déterminer le facteur de rétrodiffusion.

I - METHODES DE CALCUL APPROCHE UTILISEES DANS LE CADRE DE LA SECONDE APPROXIMATION -

La loi de ralentissement $\frac{dE}{d(\rho x)}$ qui figure dans l'expression (31) est une fonction du nombre atomique Z de l'échantillon et de l'énergie E de l'électron. Une hypothèse simplificatrice consiste à séparer ces deux variables, ce qui conduit à une relation émission-concentration du type :

$$\frac{I_A}{I_{(A)}} = C_A \frac{(S/R) \text{ témoin}}{(S/R) \text{ échantillon}} \tag{33}$$

a) Castaing a proposé (1960) une méthode d'estimation du facteur de rétrodiffusion, basée sur l'hypothèse suivante : les électrons ayant atteint dans l'échantillon la profondeur de diffusion complète, ont une probabilité égale de poursuivre leur trajectoire dans toutes les directions. En particulier, les électrons qui reviennent vers la surface sont rétrodiffusés lorsqu'ils ont parcouru en sens inverse le même trajet z_d : ils sont donc dans un état identique à celui qui caractérise les électrons à la profondeur $2z_d$: l'intégration à partir de cette profondeur des courbes $\varphi(\rho z)$ fournit l'intensité perdue par rétrodiffusion, et le facteur de rétrodiffusion se déduit de la relation :

$$\lambda = 1 + \frac{\int_{2z_d}^{\infty} \varphi(\rho z)\, d(\rho z)}{\int_{o}^{a} \varphi(\rho z)\, d(\rho z)} \tag{34}$$

A 29 kV les résultats sont les suivants :

Z	$(\rho z)_d$	λ	$(1 - R) = 1 - \frac{1}{\lambda}$
Al	1,2 mg cm^2	1,05	0,05
Cu	0,8 mg cm^2	1,15	0,13
Au	0,5 mg/cm^2	1,34	0,25$_4$

Une telle approximation néglige, nous l'avons vu, le processus de simple réflexion à grand angle de déviation, qui caractérise une fraction importante des électrons rétrodiffusés ; cette estimation ne fournit donc qu'une valeur minimale du facteur (1 – R), qui correspond aux électrons rétrodiffusés par diffusion multiple.

b) A l'aide d'une série d'alliages étalons, et des valeurs de S tabulées par Nelms (1956-1958) pour la tension E_o = 30 kV, Poole et Thomas (1962) ont évalué le facteur $\lambda = \frac{1}{R}$ en fonction du nombre atomique.

Il s'écrit, selon les auteurs :

$$\lambda = \frac{1}{1 - r\xi} \tag{35}$$

où r désigne le coefficient de rétrodiffusion et ξ la fraction des électrons rétrodiffusés, effectivement perdus pour l'ionisation.

Cette méthode permet d'obtenir λ en valeur relative, et les résultats ont été normalisés par rapport à la valeur λ_{Cu} = 1,15 proposée par Castaing :

Elément	(E_o = 30)
Al	1,09
Cu	1,15
Zr	1,17
Au	1,29

Il est clair qu'indépendamment du processus de normalisation, une telle méthode ne se justifie que par la validité de la relation (33). Celle-ci suppose pour l'alliage, une relation de la forme :

$$\left(\frac{S}{R}\right)_{Alliage} = \sum C_i \frac{S_i}{R_i}$$

or, on peut montrer (Castaing, 1960), que dans le cas d'un alliage AB où A est à l'état de traces,

$$R_{Alliage} \text{ ne tend pas vers } R_B$$
$$S_{Alliage} \text{ ne tend pas vers } S_B$$

En effet, si les caractéristiques énergétiques des électrons transmis et rétrodiffusés sont celles de l'élément B, les limites d'intégration et la section efficace d'ionisation sont celles de l'élément A ; il est donc impossible d'afficher un rapport $\frac{S}{R}$ pour chaque élément et de l'utiliser dans les alliages.

c) Dans le même ordre d'idées, P. M. Thomas (1963) a déterminé une série de courbes R(Z) à divers taux d'excitation (figure 32), à partir d'un simple découpage (figure 31) des courbes de Brand (1936) de distribution énergétique des électrons rétrodiffusés. Il a ensuite rapproché ces résultats des valeurs de ralentissement de Nelms (1956) pour introduire une correction de seconde approximation.

L'auteur justifie cette méthode de calcul très approchée par le bon accord des résultats obtenus avec les "concentrations vraies".

d) Pour des raisons déjà citées, et aussi probablement par suite du manque de précision sur la détermination de la profondeur de complète diffusion, les résultats de Castaing sont inférieurs aux nôtres, ils expriment cependant une décroissance analogue du facteur de rétrodiffusion avec le nombre atomique ; par contre, les résultats fournis par les deux autres méthodes indiquent une diminution beaucoup plus faible du facteur R en fonction du nombre atomique. La raison réside probablement dans l'utilisation des valeurs beaucoup plus fortes que Nelms donne pour le ralentissement (figures 33 et 34).

II - METHODES UTILISANT L'INTEGRATION DES COURBES DE DISTRIBUTION ENERGETIQUE DES ELECTRONS RETRODIFFUSES -

La méthode, proposée par Webster, Hansen et Clark (1931) a été utilisée par plusieurs auteurs. Elle consiste à calculer, en utilisant la relation (31) l'intensité X que les électrons rétrodiffusés auraient produits s'ils étaient restés dans la matière. Ce calcul nécessite la connaissance de la distribution énergétique $\frac{d\eta}{dW} = f(W)$ des électrons rétrodiffusés.

Si $W = \frac{E}{E_o}$ désigne l'énergie relative des électrons rétrodiffusés, l'intensité X qu'aurait engendrée des électrons rétrodiffusés d'énergie comprise entre WE_o et $(W + dW) E_o$, peut être calculée à partir de la relation générale (31), intégrée de E_o à E_K.

L'intensité totale perdue s'obtient en étendant l'intégration à tous les électrons d'énergie comprise entre $W_K E_o$ et E_o. Cette intensité, rapportée à l'intensité totale produite en l'absence de rétrodiffusion conduit à $(1 - R)$

$$1 - R = \frac{\int_{W_K}^{1} \frac{d\eta}{dW} \int_{E_K}^{WE_o} \frac{Q_K}{S} dE\, dW}{\int_{E_K}^{E_o} \frac{Q_K}{S} dE} \qquad (36)$$

La divergence des résultats obtenus par les auteurs qui ont utilisé ce mode de calcul, tient essentiellement à l'origine différente des distributions énergétiques utilisées, à la forme adoptée pour la loi de ralentissement dans l'équation précédente, et à la valeur choisie pour le coefficient de rétrodiffusion.

a) Green (1962) a utilisé les courbes de distribution énergétique des électrons rétrodiffusés de Kulenkampff et Spyra (1954), normalisées à partir des valeurs du coefficient de rétrodiffusion η obtenues par lui.

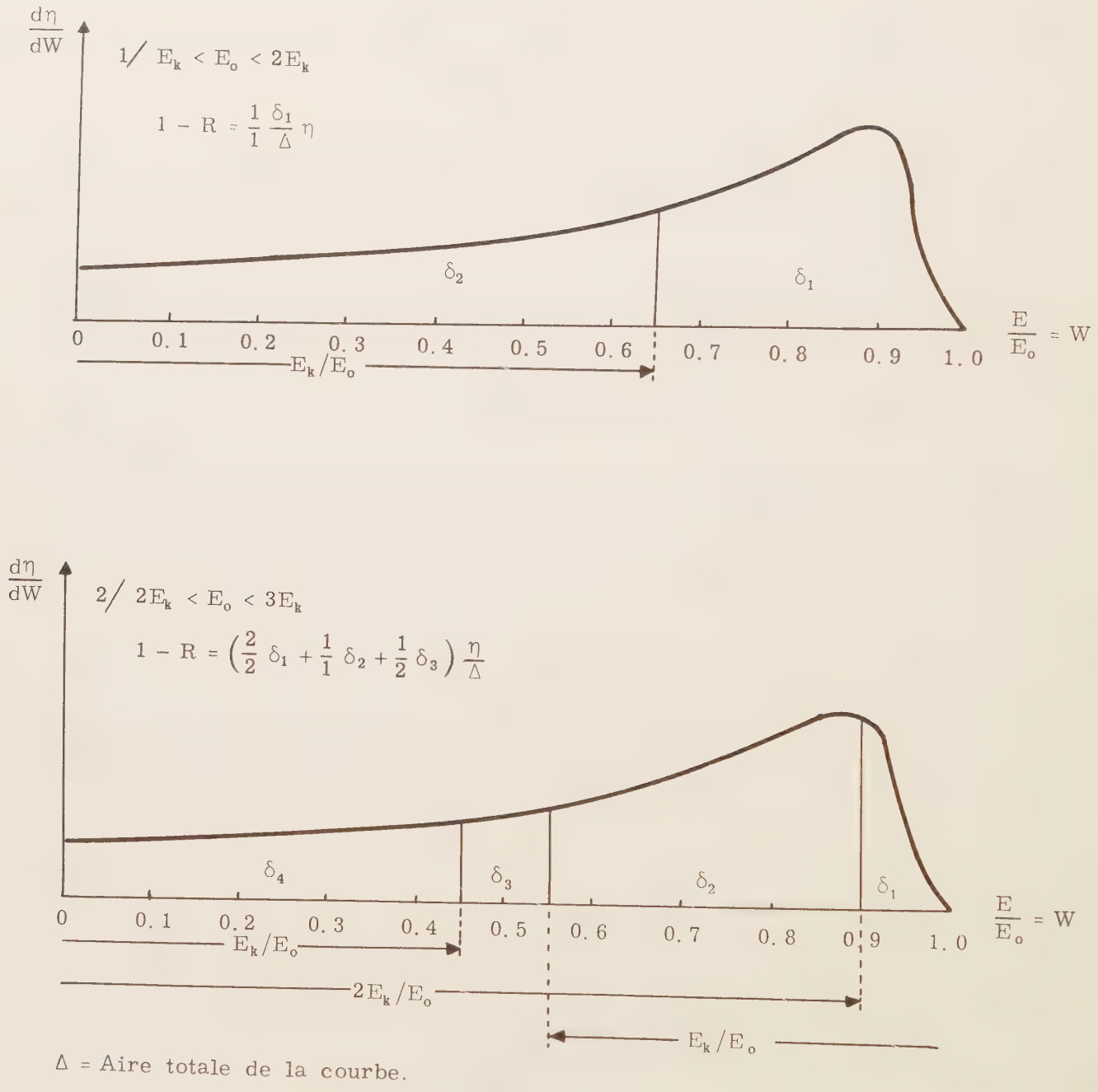


Figure 31 - Calcul du facteur de rétrodiffusion selon P. M. Thomas.

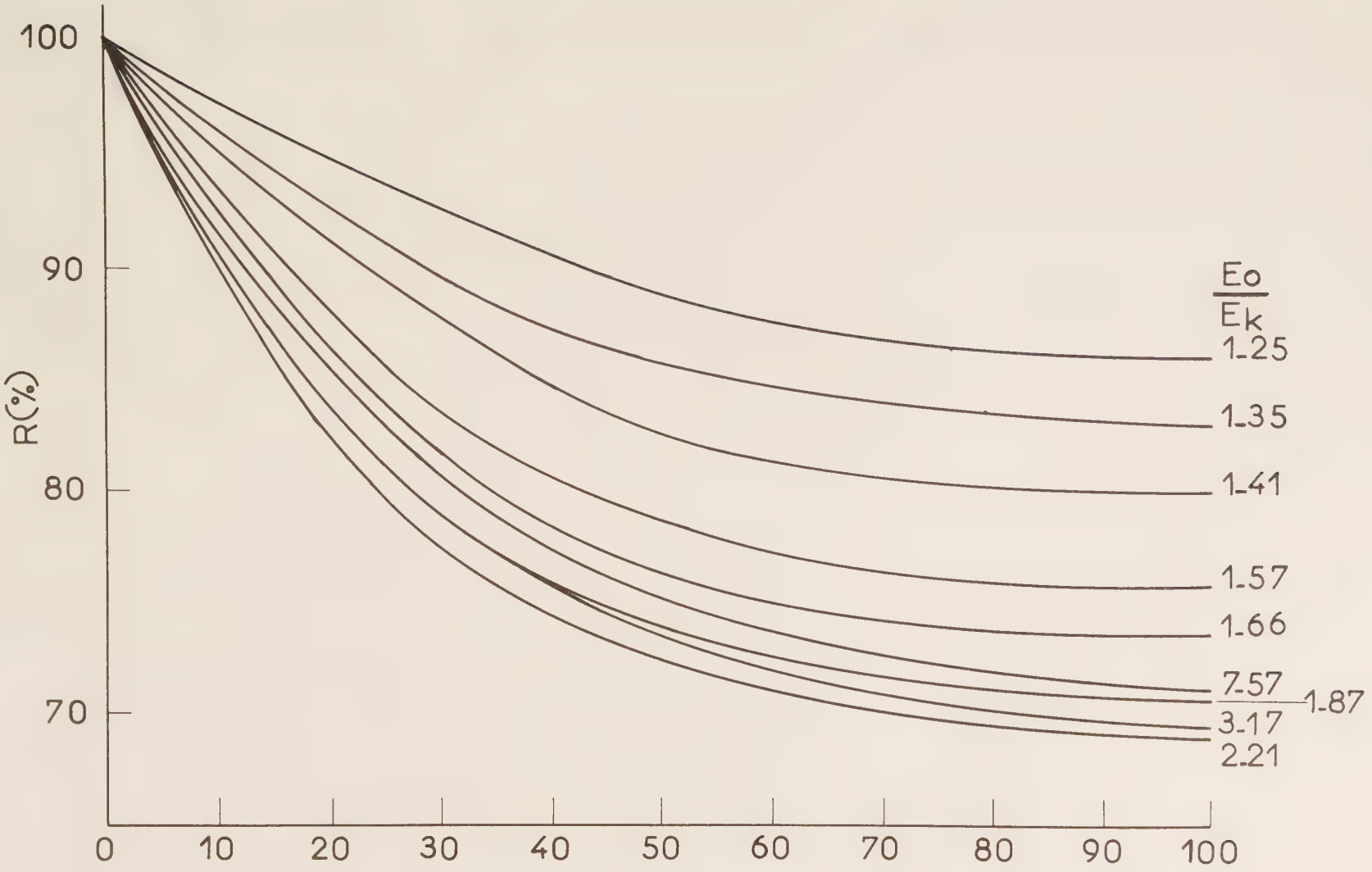


Figure 32 - Variation du facteur R en fonction du nombre atomique selon P. M. Thomas.

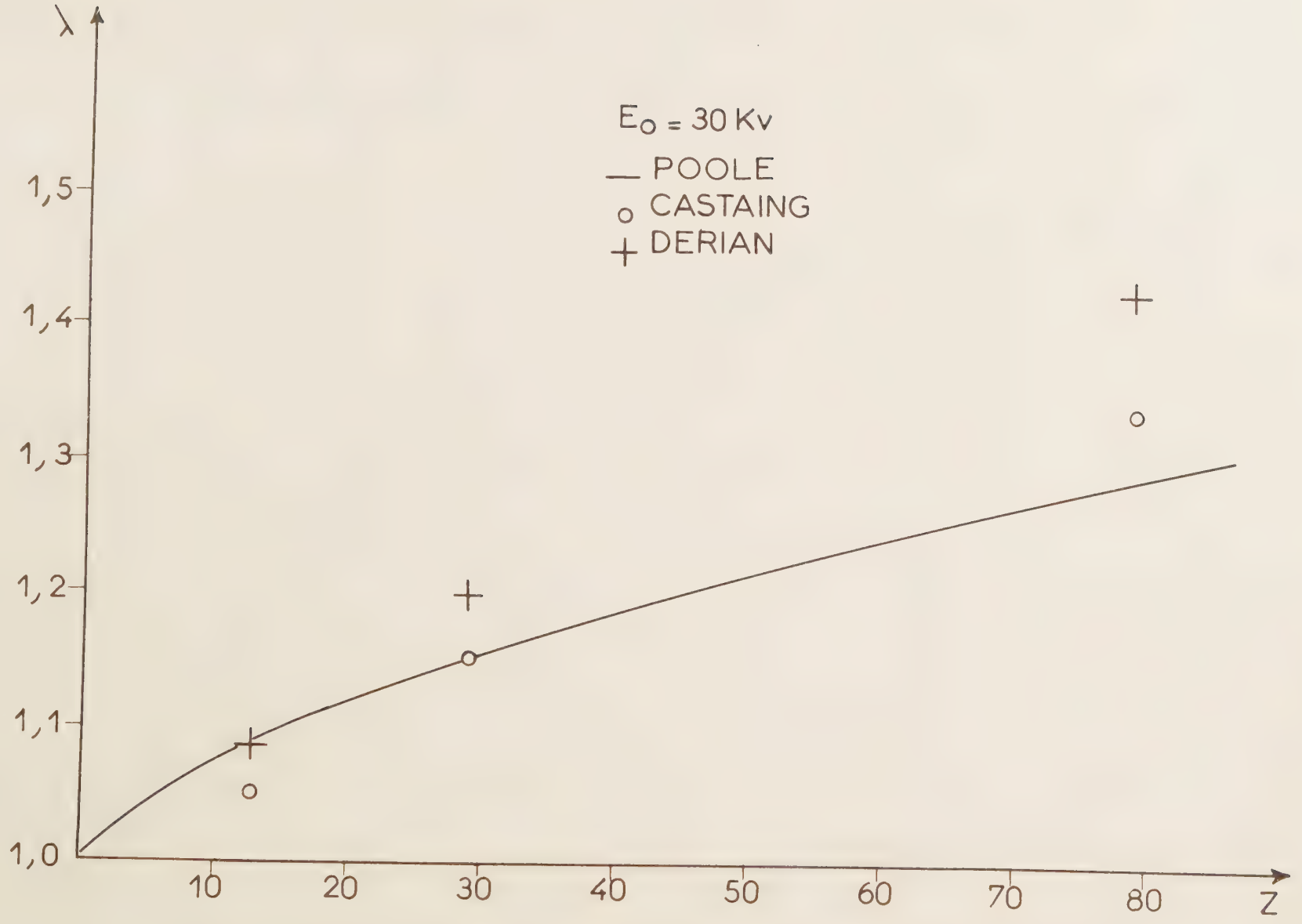


Figure 33 - Variation du facteur de rétrodiffusion en fonction du nombre atomique selon Poole, Castaing, Derian.

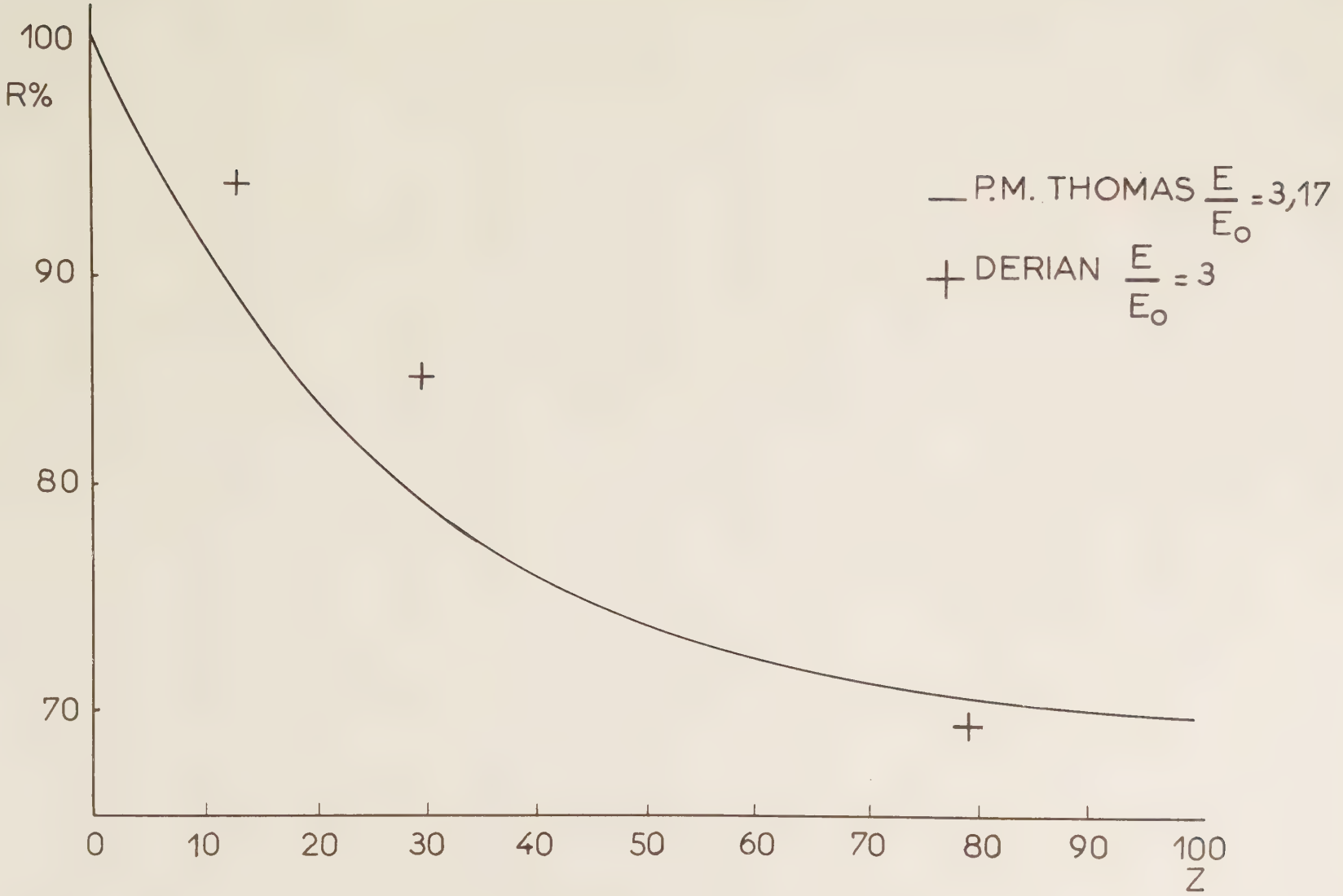


Figure 34 - Comparaison des résultats de P. M. Thomas et Derian.

La loi de Thomson Whiddington a été appliquée pour le ralentissement et l'expression de Mott et Massey pour la section efficace d'ionisation, ce qui conduit, pour le niveau K à une relation de la forme :

$$1 - R = \int_{W_K}^{1} \frac{d\eta}{dW} \frac{U_o W \,.\, \text{Log}\, U_o W - (U_o W - 1)}{U_o \,\text{Log}\, U_o - (U_o - 1)} dW \qquad (37)$$

Ce calcul a porté sur l'or, l'argent, le cuivre et l'aluminium, à différents taux d'excitation (figure 35).

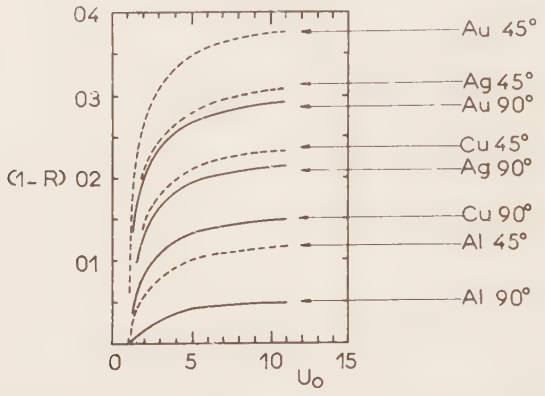


Figure 35 - Variation du facteur de rétrodiffusion en fonction du taux d'excitation selon Green.

On constate que le facteur de rétrodiffusion ainsi calculé est une fonction croissante du taux d'excitation qui tend rapidement vers un maximum. Celui-ci est atteint pour $\frac{E}{E_o} = 6$ dans le cas de l'aluminium ($1 - R_M = 0,05$).

b) Un calcul semblable a été préconisé par Bishop (1966) mais sur des bases expérimentales nouvelles. L'auteur a effectué de nouvelles déterminations du coefficient de rétrodiffusion (figure 1), et précisé la forme des courbes de distribution énergétique des électrons rétrodiffusés (Bishop , 1965). Ces courbes ont une allure générale conforme à celle des publications antérieures, mais elles sont caractérisées par des pertes moyennes d'énergie plus faibles, et surtout par une meilleure définition.

Le calcul de (1 - R) à partir de ces résultats a été mené en utilisant la loi de Bethe pour le ralentissement et l'expression de Mott et Massey pour la section efficace, ce qui conduit à une expression de la forme :

$$(1 - R) = \frac{\int_{E_k}^{E_o} \frac{\eta(E)\,\text{Log}\, E/E_K}{\text{Log}\,(1,166\, E/J)}\, dE}{\int_{E_k}^{E_o} \frac{\text{Log}\, E/E_K}{\text{Log}\,(1,166\, E/J)}\, dE} \qquad (38)$$

avec

$$\eta(E) = 1 - \int_{E}^{E_k} \frac{d\eta}{dE} .\, dE$$

Ce calcul a été appliqué à l'or, l'argent, au cuivre et au carbone (figure 36). Sur le même graphique sont portés les résultats d'un calcul analogue effectué à partir des courbes de distributions énergétiques de Kulenkampff et Spyra, normalisées aux mesures de η obtenues par l'auteur. Ce calcul conduit à des valeurs du facteur de rétrodiffusion bien inférieures pour le cuivre, l'argent et l'or.

c) La même méthode de calcul a été appliquée par Duncumb, tout d'abord en 1963 sur les bases expérimentales de Kulenkampff, plus récemment (1966) en utilisant les résultats de Bishop sur la rétrodiffusion. La loi de Bethe pour le ralentissement, et celle de Mott et Massey pour la section efficace d'ionisation (figure 37) ont été employés pour ces calculs en raie K pour $Z < 40$ et en raie L pour les valeurs de Z supérieures.

d) Il est intéressant de comparer entre eux les résultats de ces différentes méthodes et d'examiner comment se placent nos valeurs (figure 38).

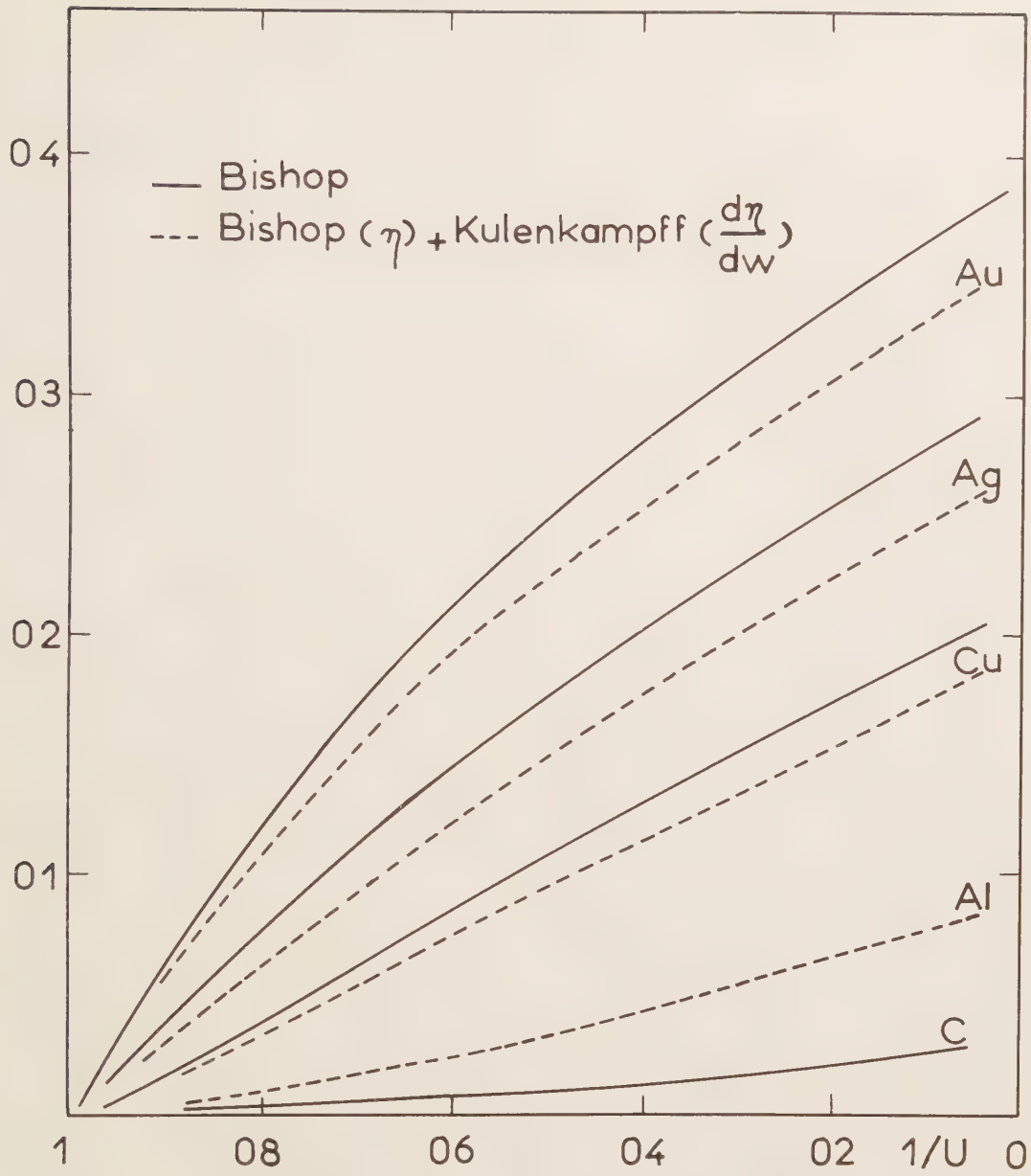


Figure 36 - Variation du facteur de rétrodiffusion en fonction du taux d'excitation selon Bishop.

L'accord est excellent entre les résultats de Bishop et de Duncumb ; les deux méthodes de calculs utilisent en effet les mêmes bases expérimentales et les relations employées sont très voisines. D'autre part leurs valeurs se situent à l'intérieur du domaine d'incertitude de nos mesures. Dans le cas de l'or à 30 kV où l'accord semble le moins satisfaisant, la différence entre les deux déterminations n'excède pas 2 % ce qui représente un écart relatif inférieur à 7 %.

Les résultats de Bishop en raie K et de Duncumb en raie L s'accordent avec nos valeurs, ce qui signifie que le facteur de rétrodiffusion est sensiblement le même pour les deux niveaux. A ce propos, Duncomb remarque que dans la région des nombres atomiques moyens, le calcul séparé du facteur R en raie K et L a donné le même résultat [Duncumb (1966)].

Par contre, les valeurs de Green sont très inférieures à nos résultats. La raison principale de cet écart tient sans doute au facteur de normalisation η choisi par Green, très inférieur à celui de Bishop. De plus, les courbes de Kulenkampff utilisées par l'auteur sont mal définies dans le domaine des faibles pertes d'énergie ; enfin, la loi de Thomson Whiddington utilisée pour le ralentissement n'est valable que dans le cas des lames minces.

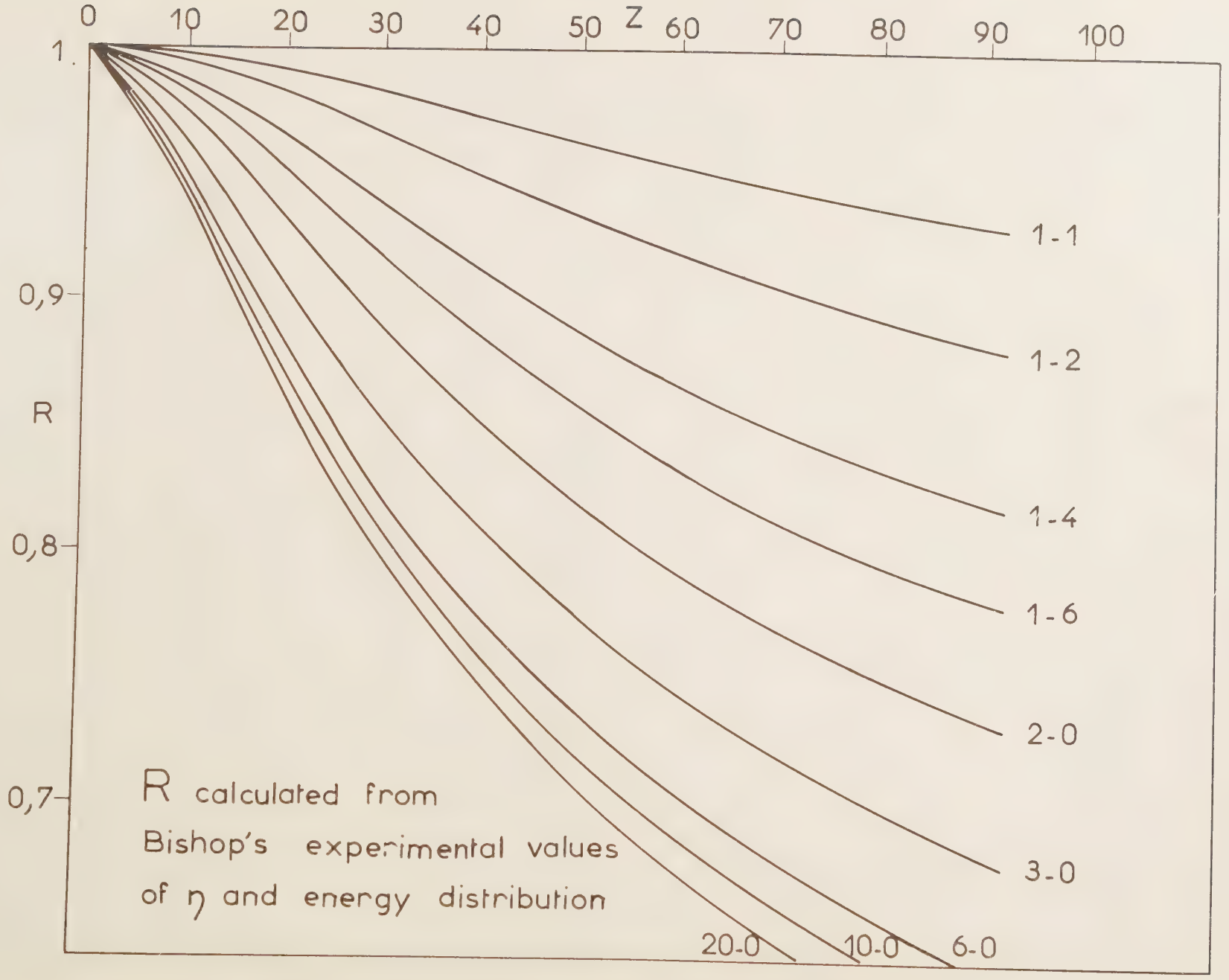


Figure 37 - Variation du facteur R en fonction du nombre atomique selon Duncumb.

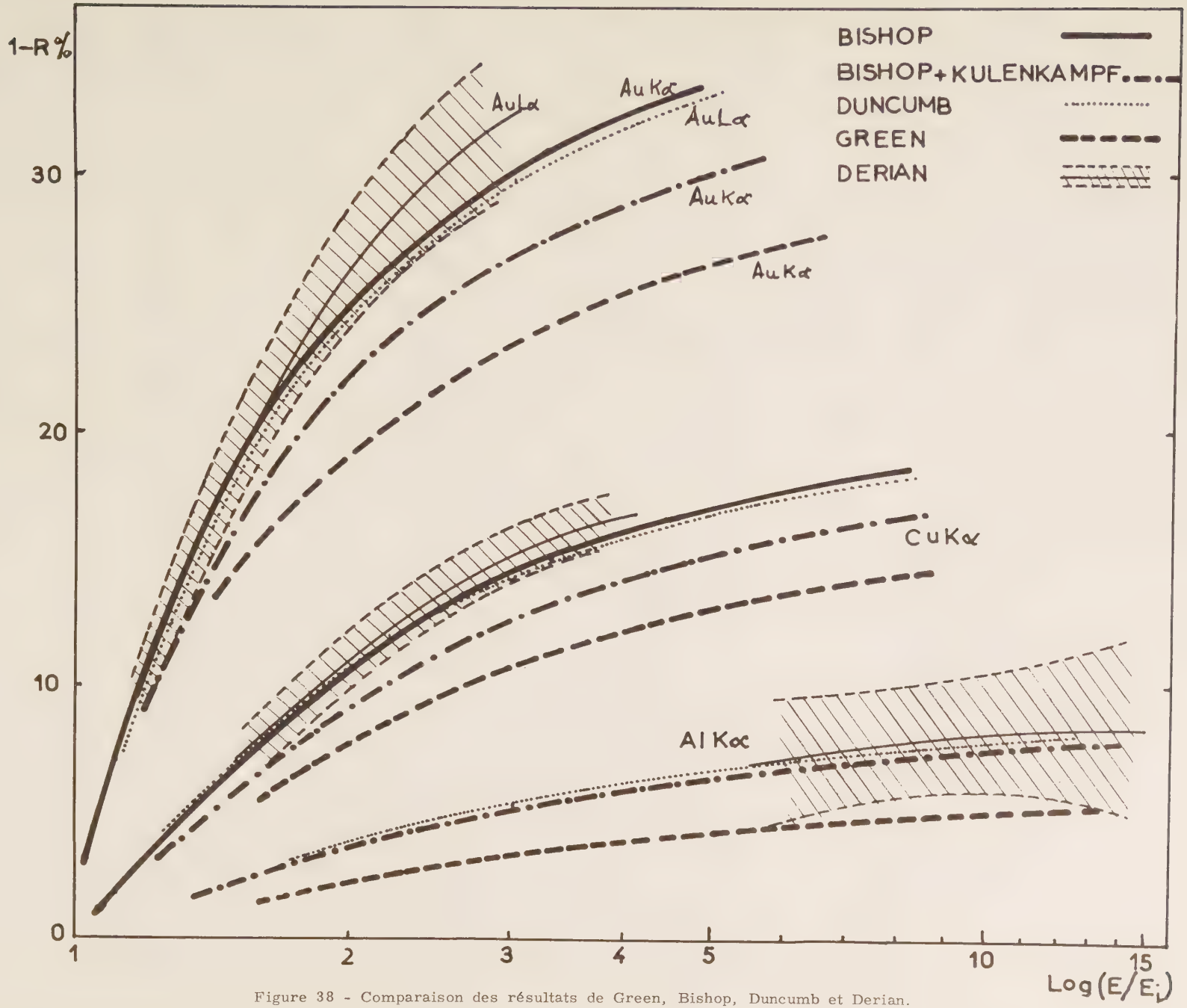


Figure 38 - Comparaison des résultats de Green, Bishop, Duncumb et Derian.

III - METHODES DE CALCUL UTILISANT UN MODELE DE TRAJECTOIRE -

L'équation (31) permet de calculer l'intensité X produite par un électron le long de son parcours dans l'échantillon.

Si l'on est capable de suivre chaque électron le long de sa trajectoire, en tenant compte des pertes d'énergie successives qu'il subit, il est possible de déterminer l'intensité globale émise sous l'impact du faisceau d'électrons.

Cependant, la réalité physique étant trop complexe, il est nécessaire de l'approcher par un modèle simplifié de pénétration des électrons.

Divers modèles ont été proposés [Davis (1916), Worhtington et Tomlin (1956), Wittry (1957)]

Archard (1960) donne une représentation dans laquelle les électrons sont supposés pénétrer en ligne droite jusqu'à une profondeur moyenne de diffusion z_d, pour ensuite diffuser avec une égale probabilité dans toutes les directions (figure 39.1). La profondeur z_d, différente de celle proposée par Castaing (1960) est la profondeur pour laquelle le cosinus moyen de l'angle de déviation de l'électron incident est égal à 1/e [Bethe, Rose et Smith (1938)].

Ce modèle permet un calcul du coefficient de rétrodiffusion selon la relation :

$$\eta = \frac{7\,Z - 80}{14\,Z - 80} \qquad (39)$$

Cependant cette représentation est peu satisfaisante en raison du rôle excessif attribué au processus de diffusion pour expliquer la rétrodiffusion ; elle prévoit en effet pour la plupart des électrons rétrodiffusés, de fortes pertes d'énergie ; or, pour les éléments lourds, les résultats expérimentaux sur la distribution énergétique des électrons rétrodiffusés indiquent, au contraire, une énergie probable des électrons rétrodiffusés très proche de l'énergie incidente (figure 2), ce qui implique la prépondérance d'un processus de chocs simples à grand angle de déviation.

Les inconvénients d'un modèle trop simplifié de trajectoire peuvent être évités si l'on utilise, pour le calcul de la pénétration et de la rétrodiffusion des électrons, une méthode de Monte-Carlo : dans le cas idéal chaque électron est suivi depuis son impact sur la cible jusqu'à son immobilisation (ou sa sortie s'il est rétrodiffusé), chaque déviation de parcours, et la distance parcourue entre chaque choc étant gouvernée par des fonctions de probabilité.

Un premier calcul par cette méthode a été effectué par Green (1962) pour une cible de cuivre à 30 kV. Le processus de chocs successifs au hasard, responsable de la distribution spatiale des électrons dans l'échantillon, est schématisé par un modèle constitué d'un grand nombre de chocs équidistants (0,1 μ) ; l'information introduite après le nième choc, caractérisé par une énergie de l'électron E_n, résulte de mesures sur des lames de cuivre d'épaisseur 0,1 μ, bombardées par des électrons d'énergie E_n (figure 39.2). L'auteur tient compte de la perte d'énergie en utilisant la loi de ralentissement de Bethe.

Ce calcul peut être effectué pour les électrons transmis et rétrodiffusés.

La figure 40 permet de comparer la distribution énergétique des électrons rétrodiffusés obtenue par l'expérience [Kulenkampff et Spyra (1954)] et par la méthode de Monte-Carlo [Green (1963)].

Ces calculs ont été repris récemment par Bishop (1965), qui a pallié l'insuffisance des résultats sur les lames minces en utilisant, pour décrire la trajectoire des électrons, la théorie de Couldsmith et Saunderson (1940), modifiée par Spencer (1955). Celle-ci exprime la distribution angulaire des électrons ayant subi des chocs à grand angle de déviation en fonction de séries de Legendre.

L'application à ces résultats d'un modèle de section efficace d'ionisation permet d'accéder, pour la partie rétrodiffusée, à la perte d'intensité X (figure 41). Celle-ci conduit à des valeurs de (1 – R) en bon accord avec nos mesures : elles se situent à l'intérieur de notre domaine d'incertitude.

Dans le cas de l'or à 30 kV, l'écart enregistré entre ces méthodes, qui est maximum, n'excède toutefois par 1,3 % (absolus).

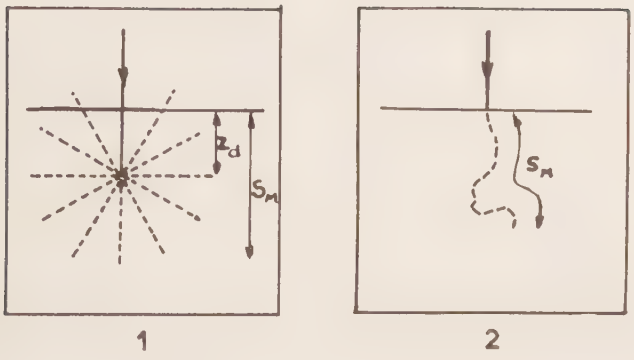


Figure 39 - Modèles de pénétration des électrons.
1/ Méthode Archard.
2/ Méthode de Monte Carlo.

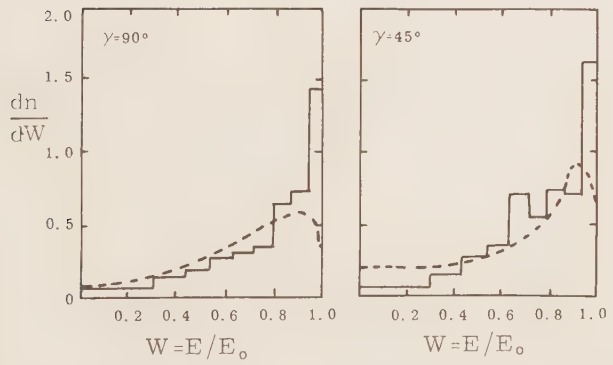


Figure 40 - Distribution énergétique des électrons rétrodiffusés selon la méthode de Monte Carlo.
---- Expérimentale (Kulenkampff)
—— Calculée par la méthode de Monte Carlo. (Green).

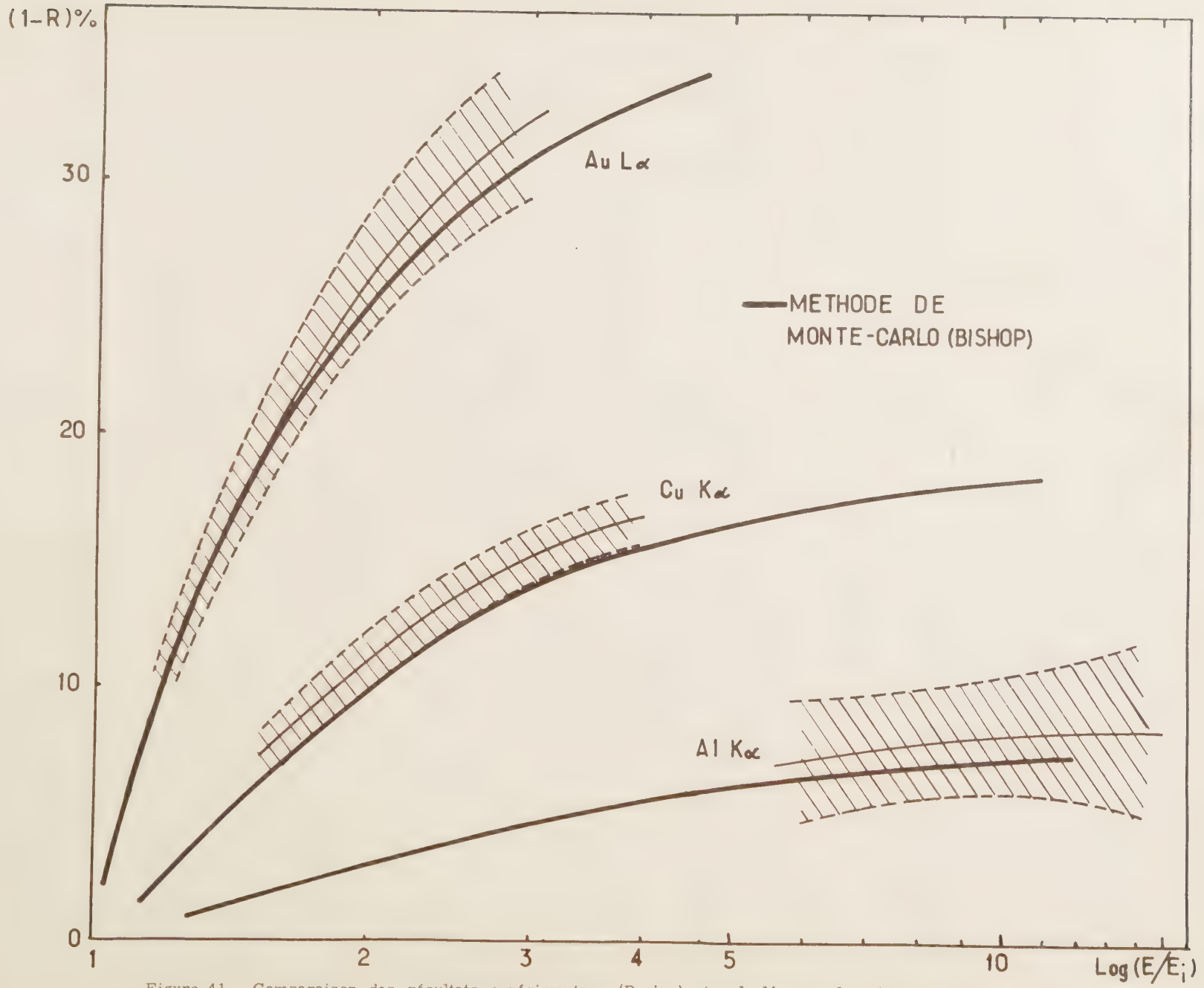


Figure 41 - Comparaison des résultats expérimentaux (Derian) et calculés par la méthode de Monte Carlo (Bishop).

CONCLUSION

Les éléments nécessaires à l'élaboration d'une théorie complète de la rétrodiffusion ne semblent pas actuellement réunis ; en effet, si un certain nombre de modèles théoriques fournissent des valeurs convenables du coefficient de rétrodiffusion, aucun d'entre eux ne rend compte exactement de la distribution énergétique et spatiale des électrons rétrodiffusés.

Les récents résultats expérimentaux sur les lames minces ont mis en lumière la complexité du processus de rétrodiffusion : l'importance relative des composantes rétrodiffusées quasi-élastiquement et inélastiquement varie en fonction du nombre atomique Z et de l'énergie incidente E_o, respectivement en $Z\,E_o^{-1/2}$ et en $Z^{1/2}.\,E_o^{1/2}$.

Le problème reste de concilier en un seul modèle les théories de la diffusion multiple et de la simple réflexion. Lorsque les résultats expérimentaux sur les lames minces auront été précisée, il sera possible de vérifier l'intéressante théorie de Dashen (1964), dont l'ambition est précisément de réaliser la synthèse des deux processus.

Notre objectif était de mesurer l'importance de la perturbation apportée à l'émission X caractéristique par la rétrodiffusion.

Les valeurs brutes obtenues ont dû être corrigées en raison des caractéristiques du montage ; ces corrections, évaluées il est vrai au prix d'un certain nombre d'approximations, affectent finalement peu le résultat expérimental : celui-ci conserve par conséquent son entière signification.

De plus, nos mesures, si elles infirment les estimations les plus anciennes, sont en bon accord avec les travaux les plus récents.

Ainsi l'importance de la perturbation due aux électrons rétrodiffusés sur la mesure des intensités X caractéristiques, semble avoir été jusqu'ici sous estimée.

Le fait d'avoir mis en évidence des valeurs plus élevées du facteur de rétrodiffusion, et surtout une croissance plus rapide de celui-ci avec le nombre atomique, rend inutilisables les méthodes de correction qui tentaient, à partir des déterminations antérieures, de rendre compte de l'effet de différence de nombre atomique sur la loi de proportionnalité.

Par contre, le très bon accord entre les résultats récents de Bishop et nos mesures permet de conclure à l'efficacité de la méthode de Monte-Carlo appliquée à ces problèmes.

En microanalyse, les processus de rétrodiffusion et de ralentissement ont des effets opposés sur les valeurs des intensités. La validité des lois théoriques de ralentissement est difficile à vérifier, et cette compensation des deux processus est sans doute la raison pour laquelle l'estimation de la perte d'intensité X par rétrodiffusion est demeurée longtemps incertaine.

Les valeurs plus élevées trouvées par nous pour le facteur de rétrodiffusion, impliquent une meilleure compensation ralentissement-rétrodiffusion ; l'écart à une simple loi de proportionnalité dû à un effet de "différence de nombre atomique" est ainsi probablement plus faible que les estimations antérieures ne le laissaient supposer.

BIBLIOGRAPHIE

ARCHARD G. D., (1961) - J. Appl. Phys. 32, 1505.

BETHE H.A., ROSE M.E., SMITH L.P., (1938) - Proc. Amer. Phil. Soc., 78, 573.

BISHOP H.E., COSSLETT V.E., (1964) - 1er Colloque Européen de Microanalyse, Delft.

BISHOP H.E., (1965) - 4ème Congrès Int. sur l'Optique des Rayons X et la Microanalyse, Orsay.

BISHOP H.E., (1966) - Communication privée.

BOTHE W., (1949) - Ann. Phys. Lpz, 6, 44.

BRAND J.O., (1936) - Ann. Phys. Lpz, 26, 609.

CALAIS D., MOREAU G., VAN CRAEYNEST A., (1964) - 1er Colloque Européen de Microanalyse, Delft Rapport C.E.A. n° 2728.

CASTAING R., (1950) - Thèse, Université de Paris.

CASTAING R., DESCAMPS J., (1955) - J. Phys. Radium, 16, 304.

CASTAING R., (1960) - Adv. in Electronics and Elect. Phys., 13, 317.

COSSLETT V.E., THOMAS R.N., (1964) - Brit. J. Appl. Phys. 15, 883 et 15, 1283.

COSSLETT V.E., THOMAS R.N., (1965) - Brit. J. Appl. Phys. 16, 779.

COULDSMITH, SANDERSON, (1940) - Phys. Rev. 57, 24.

DASHEN R.F., (1964) - Phys. Rev., 134, A 1025.

DAVIS, (1918) - Phys. Rev. 11, 433.

DUNCUMB B.P., SHIELD P.K., (1963) - Brit. J. Appl. Phys. 14, 617.

DUNCUMB B.P., (1966) - Communication privée.

EVERHART T.E., (1960) - J. Appl. Phys. 31, 1483.

GREEN M., (1962) - Thèse, Université de Cambridge.

GREEN M., (1963) - Proc. Roy. Soc. 82, 204.

HENOC J., (1962) - Thèse 3ème Cycle, Université de Paris. Rapport C.N.E.T. n° 655 PCM.

HENOC J., MAURICE F., KIRIANENKO A., (1963) - Rapport CEA n° R 2421.

HENOC J., (1965) - Rapport C.N.E.T. n° 137 PCM.

KANTER H., (1957) - Ann. Phys. Lpz, 20, 144.

KANTER H., (1964) - Brit. J. Appl. Phys, 15, 555.

KIRIANENKO A. et coll., (1962) - 3rd Int. Symp. on X ray optics and Microanalysis Standford, p. 559.

KLEMPERER O., (1925) - Z. Phys. 34, 532.

KULENKAMPFF H., RUTTIGER K., (1954) - Z. Phys. 137 ; 426.

KULENKAMPFF H., SPYRA W., (1954) - Zeitschrift für Phys. 137, 416.

KUBO K., HAMAGUCHI Y., MOTOHASHI H., (1964) - J. of Phys. Soc. Japan, 10, 1105.

LAMBERT M., (1959) - Rapport C.E.A. n° 1080.

LENZ F., (1954) - Z. Naturf, 9a, 185.

MEISTER H., (1958) - Z. Naturf., 13a, 809.

MOTT N.F., MASSEY H.S.W., (1949) - The Theory of At. Coll. (Oxford. Univ. Press).

NELMS A.T., (1956) - N.B.S. Circular 577.

NELMS A.T., (1958) - Supplement N.B.S. Circular n° 577.

PALLUEL P., (1947) - C.R. Acad. Sc. Paris 224, 1492.

PHILIBERT J., WEINRYB E., (1962) - 3rd Int. Symp. on X Ray Optics and Microanalysis, Stanford, p. 451.

PHILIBERT J., (1964) - Métaux, Corrosion, Industries, 40, 465, 157 et 40, 466, 216 et 40, 469, 325.

POOLE D.M., THOMAS P.M., (1962) - J. Inst. Metals, 90, 228.

SPENCER, (1955) - Phys. Rev. 98, 1957.

STERNGLASS E.J., (1954) - Phys. Rev. 95, 345.

STERNGLASS E.J., HOLLIDAY J.E., (1957) - J. Appl. Phys., 28, 1189.

TERRIL H.M., (1933) - Phys. Rev. 22, 101.

THOMAS P.M., (1964) - Rapport A.E.R.E. R 4593.

THOMAS R.N., (1961) - Thèse Université de Cambridge.

WEINRYB E., (1965) - Thèse Faculté des Sciences de Paris.

WHIDDINGTON R., (1912) - Proc. Roy. Soc., A 86, 360.

WITTRY, (1957) - Thèse, Calif. Inst. of Technology.

WORTHINGTON L.R., TOMLIN S.G., (1956) - Proc. Phys. Soc. A 69, 401.

WEBSTER B.L., CLARK H., HANSEN W.W., (1931) - Phys. Rev. 37, 115.

Manuscrit reçu le 21 Juin 1966

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Vu et approuvé :
Orsay, le 23 Mai 1966
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. BERGERARD.

Vu
et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie
de Paris,
J. ROCHE

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN
Ouvrages scientifiques
TYPO-OFFSET
GAP (Hautes-Alpes)
Dépôt légal n° 363
1966